

# **Thermoresponsive Membranen für die schaltbare Permeation und Fraktionierung von Nanopartikeln**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Sven Frost**

geboren in Oberhausen/Rheinl.

Institut für Technische Chemie II  
der  
Universität Duisburg-Essen

**2013**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2009 bis Februar 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Mathias Ulbricht am Institut für Technische Chemie II der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 10. April 2014

Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias Eppe

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckhard Spohr

## Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Mathias Ulbricht für die Bereitstellung des interessanten Themas und für die geduldigen und hilfreichen Diskussionen zum Themengebiet herzlich bedanken.

Prof. Dr. Matthias Epple danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich danke weiterhin:

- Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche und kollegiale Arbeitsatmosphäre, ganz besonders Inge Danielzik, Tobias Kallweit, Claudia Schenk und Roswitha Nordmann-Silberg für die wertvolle technische und organisatorische Unterstützung.
- Kevin Daumann und Roman Krafft für ihre tatkräftige Mitarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.
- Dr. Dirk Mahl und Alexander Rostek für die Versorgung mit Gold-Nanopartikeln und für die Einweisung und Messzeit an der analytischen Scheibenzentrifuge.
- Prof. Dr. Nils Hartmann und Crispin Amiri Naini für das spannende und erfolgreiche Kooperationsprojekt.
- Prof. Dr. Merlin Bruening und dessen Arbeitskreis für die freundliche Aufnahme und Unterstützung während meiner Zeit an der Michigan State University von Mai bis September 2012.
- Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die finanzielle Unterstützung während meines USA-Aufenthalts.
- Dr. Alexander Friebe für die gemeinsamen Diskussionen und den heiteren Grillabenden.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern für Ihre stetige Unterstützung während meines gesamten Studiums und Sarah für den moralischen Rückhalt und für die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

„Das Leben ist wie ein Fahrrad, man muss sich vorwärts bewegen um das  
Gleichgewicht nicht zu verlieren.“

*Albert Einstein*

**Inhaltsverzeichnis**

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XII</b>
<b>Liste der Symbole.....</b>	<b>XV</b>
<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
2.1 Polymerbürsten .....	4
2.1.1 Definition.....	4
2.1.2 Polymere in Lösung .....	5
2.1.3 Synthese von Polymerbürsten .....	6
2.2 Poly( <i>N</i> -Isopropylacrylamid) .....	8
2.2.1 Allgemeines .....	8
2.2.2 PNIPAAm-Bürsten .....	9
2.3 Membranen .....	10
2.3.1 Ultrafiltration.....	10
2.3.1.1 Allgemeines.....	10
2.3.1.2 Konzentrationspolarisation und Fouling .....	11
2.3.1.3 Filtration von Nanopartikeln.....	14
2.3.1.4 Funktionalisierung von Ultrafiltrationsmembranen.....	16
2.3.2 Stimuli-responsive Membranen.....	17
2.3.2.1 Allgemeines.....	17
2.3.2.2 Beispiele.....	18
2.3.3 Herstellung von Kernspurmembranen .....	20
2.3.4 Herstellung von Aluminiumoxid-Membranen .....	21
2.4 Oberflächen-initiierte Atomtransferradikalpolymerisation .....	22

## Inhaltsverzeichnis

2.4.1	Definition einer lebenden/kontrollierten Polymerisation .....	22
2.4.2	Mechanismus der oberflächen-initiierten Atomtransferradikal- polymerisation.....	23
2.5	Spezielle Methoden .....	25
2.5.1	Grundlagen der Partikelgrößenbestimmung .....	25
2.5.1.1	Dynamische Lichtstreuung .....	25
2.5.1.2	Analytische Scheibenzentrifuge .....	26
2.5.2	Spektroskopische Ellipsometrie .....	26
<b>3.</b>	<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>28</b>
3.1	Konzept .....	29
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>31</b>
4.1	Synthese .....	31
4.1.1	Polymeranaloge Funktionalisierungen der PET Membranen.....	31
4.1.1.1	Oxidative Hydrolyse .....	31
4.1.1.2	Aktivierung der Carboxylgruppen und Umsetzung mit Ethanolamin....	31
4.1.1.3	Initiatorimmobilisierung und Einstellen der Initiator-dichte auf den Membranoberflächen.....	32
4.1.1.4	Primärfunktionalisierungen der PET80-Membranen.....	33
4.1.2	Vorfunktionalisierung der Aluminiumoxid-Membranen und Silicium-Wafer.....	33
4.1.3	Funktionalisierung der Proben via oberflächen-initiiertes ATRP .....	34
4.1.3.1	Reinigung von <i>N</i> -Isopropylacrylamid (NIPAAm).....	34
4.1.3.2	Herstellung und Reinigung von Me <sub>6</sub> TREN .....	34
4.1.3.3	Allgemeine Durchführung der SI-ATRP .....	35
4.1.3.4	Syntheseapparatur .....	36
4.2	Charakterisierung der Membranen .....	37

## Inhaltsverzeichnis

4.2.1	Gravimetrie .....	37
4.2.2	FT-IR ATR.....	38
4.2.3	Bestimmung der spezifischen Membranoberfläche der PET-Membranen mittels BET-Messung.....	38
4.2.4	Bestimmung der Porendichte und der spezifischen Membranoberfläche mittels des Gesetzes von Hagen-Poiseuille .....	38
4.2.5	Messung des Wasserflusses und Berechnung des hydrodynamischen Porendurchmessers und der hydrodynamischen Schichtdicke.....	39
4.2.6	Bestimmung des Zeta-Potentials .....	40
4.2.7	Permporometrie .....	41
4.2.8	Rasterelektronenmikroskopie.....	42
4.2.9	Rasterkraftmikroskopie .....	42
4.2.10	Quantitative Bestimmung der Carboxyl- und Aminogruppen .....	42
4.2.10.1	Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppen .....	42
4.2.10.2	Quantitative Bestimmung der Aminogruppen .....	43
4.3	Charakterisierung der Nanopartikel .....	43
4.3.1	Dynamische Lichtstreuung.....	43
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	44
4.3.3	Analytische Scheibenzentrifugation .....	44
4.3.4	Photometrie.....	44
4.3.5	UV-Vis Spektroskopie .....	44
4.3.6	ICP-AES .....	45
4.3.7	Bestimmung des Strömungspotentials.....	45
4.4	Charakterisierung der Proteine.....	45
4.4.1	TOC-Analyse .....	46
4.4.2	UV-Spektroskopie .....	46
4.4.3	Protein-Assay.....	46
4.5	Herstellung der Dispersionen .....	47

## Inhaltsverzeichnis

4.5.1	Silica-Nanopartikel .....	47
4.5.1.1	Gold-Nanopartikel .....	47
4.5.1.2	Proteine .....	48
4.5.1.3	HS-40-NP/BSA-Mischung .....	48
4.6	Filtrationsexperimente .....	49
4.6.1	Durchführung der Filtrationen .....	49
4.6.2	Bestimmung des kritischen Flusses .....	49
4.7	Adsorptionsexperimente .....	50
4.8	Ellipsometrie .....	50
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>52</b>
5.1	Charakterisierung der Basismembranen .....	52
5.1.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	52
5.1.2	Permporometrie .....	54
5.1.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche.....	55
5.1.4	Rasterkraftmikroskopie .....	56
5.2	Polymeranaloge Funktionalisierung der PET-Membranen .....	57
5.2.1	Farbstoffanlagerung zur Bestimmung der Carboxyl- und Aminogruppendichte .....	57
5.2.2.	Zeta-Potential.....	58
5.3	Pfropffunktionalisierungsgrade der Membranen nach oberflächen- initiiertem ATRP .....	59
5.3.1	Pfropffunktionalisierung der PET80-Membranen .....	60
5.3.1.1	Maximale Initiatordichte.....	60
5.3.1.2	Reduzierte Initiatordichten.....	61
5.3.2	Pfropffunktionalisierung der PET30-Membranen .....	62
5.3.3	Anodisch oxidierte Aluminiumoxid-Membranen .....	63
5.3.4	Nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen.....	64



## Inhaltsverzeichnis

5.4	Charakterisierung der funktionalisierten Membranen .....	65
5.4.1	FT-IR ATR Spektroskopie .....	65
5.4.1.1	PET80-Membranen .....	65
5.4.1.2	AAO-Membranen .....	67
5.4.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	68
5.4.3	Permporometrie .....	69
5.4.4	Zeta-Potential.....	69
5.4.5	Hydrodynamische Schichtdicken, hydrodynamische Poren- durchmesser und Permeabilitäten .....	70
5.4.5.1	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm .....	71
5.4.5.2	PET30- <i>g</i> -PNIPAAm .....	78
5.4.5.3	AAO- <i>g</i> -PNIPAAm .....	79
5.5	Funktionalisierung und Charakterisierung von Silicium-Wafern .....	82
5.5.1	Charakterisierung der Substrate und der Initiatorschicht .....	82
5.5.2	Funktionalisierung der Silicium-Wafer mit PNIPAAm.....	83
5.5.3	Bestimmung der gequollenen und kollabierten Schichtdicken .....	84
5.5.4	Bestimmung der Schichtdickenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur .....	85
5.6	Charakterisierung der Nanopartikel (NP).....	87
5.6.1	Silica-NP .....	87
5.6.1.1	Rasterelektronenmikroskopie .....	87
5.6.1.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	88
5.6.1.3	Analytische Scheibenzentrifuge .....	89
5.6.1.4	Strömungspotential-Messung.....	90
5.6.1.5	Bestimmung der Silica-NP Konzentration.....	91
5.6.2	Gold-NP .....	92
5.6.2.1	Dynamische Lichtstreuung .....	92
5.6.2.2	Analytische Scheibenzentrifuge .....	94
5.6.2.3	Bestimmung der Gold-NP Konzentration.....	95

## Inhaltsverzeichnis

5.6.3	Proteine: BSA und Lysozym .....	96
5.6.3.1	Dynamische Lichtstreuung .....	96
5.6.3.2	Bestimmung der Proteinkonzentration .....	98
5.6.4	HS-40-NP/BSA-Mischung .....	100
5.7	Adsorptionsexperimente .....	100
5.7.1	Silica-NP .....	100
5.7.1.1	PET80-Basismembranen .....	101
5.7.1.2	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen .....	101
5.7.1.3	Membranen nach der Primärfunktionalisierung .....	102
5.7.2	Proteine .....	103
5.8	Filtrationsexperimente .....	105
5.8.1	Filtration von Silica-NP .....	105
5.8.1.1	PET80 und 30-Basismembranen .....	105
5.8.1.2	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm (maximale Initiatordichte) .....	110
5.8.1.3	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm (reduzierte Initiatordichte) .....	119
5.8.1.4	AAO-Membranen .....	123
5.8.2	Filtration von Gold-NP .....	124
5.8.2.1	PET80-Basismembranen .....	124
5.8.2.2	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen .....	125
5.8.2.3	AAO-Membranen .....	130
5.8.3	Filtration von Proteinen .....	134
5.8.3.1	PET80-Membranen .....	134
5.8.3.2	PET30-Membranen .....	137
5.8.4	Filtration einer HS-40-NP/BSA-Mischung .....	138
<b>6.</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>141</b>
6.1	Charakterisierung der Basismembranen .....	141
6.2	Funktionalisierung der Membranen mittels SI-ATRP .....	142

## Inhaltsverzeichnis

6.2.1	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen (maximale Initiator-dichte) .....	143
6.2.2	Variation der Initiator-dichte .....	149
6.2.3	PET30-Membranen.....	152
6.2.4	Funktionalisierung der Aluminiumoxid-Membranen .....	153
6.3	Funktionalisierung der Silicium-Wafer mittels SI-ATRP.....	153
6.4	Bewertung der Temperaturschaltbarkeit der funktionalisierten Membranen und Silicium-Wafer .....	154
6.4.1	PET80-Membranen.....	154
6.4.1.1	Maximale Initiator-dichte.....	154
6.4.1.2	PNIPAAm-funktionalisierte Silicium-Wafer .....	158
6.4.1.3	Einfluss der reduzierten Pfropf-dichte auf die Schalteffekte .....	161
6.4.3	Aluminiumoxid-Membranen .....	163
6.5	Charakterisierung der Nanopartikel.....	164
6.6	Wechselwirkungen zwischen Membran und Nanopartikel.....	166
6.6.1	PET80-Basismembranen und PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen .....	167
6.6.2	Membranen nach Primärfunktionalisierungen.....	168
6.7	Adsorption von BSA und Lysozym an PET30- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen.....	169
6.8	Temperaturschaltbare Filtrationen von Nanopartikeln und Proteinen.....	170
6.8.1	Silica-NP .....	170
6.8.1.1	Filtrationen mit Basismembranen .....	170
6.8.1.2	PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen (maximale Initiator-dichte).....	172
6.8.1.3	Einfluss der Pfropf-dichte.....	176
6.8.1.4	AAO-Membranen .....	177
6.8.2	Filtration von Gold-NP.....	177
6.8.2.1	PET80-Basismembranen und PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen.....	177
6.8.2.2	AAO-Membranen .....	180
6.8.3	Filtration von Proteinen .....	181
6.8.3.1	BSA-Filtrationen .....	181
6.8.3.2	Lysozym-Filtration durch PET30- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen.....	182

## Inhaltsverzeichnis

6.8.4	Filtration eines HS-40/BSA-Gemischs .....	182
<b>7.</b>	<b>Schlussfolgerungen.....</b>	<b>184</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>187</b>
<b>9.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>194</b>
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	194
9.2	Tabellenverzeichnis.....	203
9.3	Liste der verwendeten Chemikalien.....	206
9.4	Publikationsliste.....	208
9.5	Lebenslauf .....	210
9.6	Erklärung .....	212

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungsverzeichnis

AAO	Anodisches Aluminiumoxid
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy)
ATES	3-Aminopropyltetraethoxysilan
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion (engl. <u>a</u> ttenuated <u>t</u> otal <u>r</u> eflection)
ATRP	Atomtransferradikalpolymerisation
-b-	<i>block</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSA	Bovines Serum Albumin
DG	Pfropffunktionalisierungsgrad (engl.: „ <u>d</u> egree of <u>g</u> raft <u>f</u> unctionalization“)
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy)
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
-g-	<i>graft</i>
HA	Hard anodization
HSA	Humanes Serum Albumin
KSM	Kernspurmembran
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (engl.: <u>l</u> ower <u>c</u> ritical <u>s</u> olution <u>t</u> emperature)
MA	Mild anodization
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin
MilliQ	Reinstwasser
NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NIPS	Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation (engl.: <u>n</u> on-solvent <u>i</u> nduced <u>p</u> hase <u>s</u> eparation)
NP	Nanopartikel
P4VP	Poly(4-Vinylpyridin)

## Abkürzungsverzeichnis

PAA	Polyacrylsäure
PC	Polycarbonat
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PDI	Polydispersitätsindex
PDMAEMA	Polystyrol- <i>b</i> -Poly( <i>N,N</i> -dimethylaminoethylmethacrylat)
PEG	Polyethylenglykol
PEGMA	Polyethylenglykolmethacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNIPAAm	Poly( <i>N</i> -Isopropylacrylamid)
POEM	Polyoxyethylenmethacrylat
PP	Polypropylen
PPEGMA	Poly(poly(ethylenglykol)methacrylat)
PrBr	Propionylbromid
PRE	Persistent radical effect
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonat
PtBA	Poly(tert.-butylacrylat)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RH	Relative Luftfeuchtigkeit (engl.: <u>r</u> elative <u>h</u> umidity)
RNase	Ribonuclease
SAM	Selbstorganisierte Monoschicht (engl.: <u>s</u> elf- <u>a</u> ssembled <u>m</u> onolayer)
SI-ATRP	Oberflächen-initiierte Atomtransferradikalpolymerisation (engl.: <u>s</u> urface-initiated <u>a</u> tom <u>t</u> ransfer <u>r</u> adical <u>p</u> olymerization)
SI-NMRP	Oberflächen-initiierte Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (engl.: <u>s</u> urface-initiated <u>n</u> itroxide- <u>m</u> ediated <u>r</u> adical polymerization)
SI-RAFT	<u>S</u> urface-initiated <u>r</u> eversible <u>a</u> ddition <u>f</u> ragmentation <u>t</u> ransfer

## Abkürzungsverzeichnis

SPE	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -(2-methacryloyloxyethyl)- <i>N</i> -(3-sulfopropyl)ammoniumbetain
SPR	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (engl.: <u>s</u> urface <u>p</u> lasmon <u>r</u> esonance <u>s</u> pectroscopy)
TC	Gesamter Kohlenstoff (engl.: <u>t</u> otal <u>c</u> arbon)
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff (engl.: <u>t</u> otal <u>i</u> norganic <u>c</u> arbon)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl.: <u>t</u> otal <u>o</u> rganic <u>c</u> arbon)
UF	Ultrafiltration
UV-Vis	<u>U</u> ltraviolette-sichtbares (engl.: <u>v</u> isible) Licht
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <u>x</u> -ray <u>p</u> hoton <u>s</u> pectroscopy)
$\alpha$ -Br	$\alpha$ -Bromisobutyrylbromid

## Liste der Symbole

### Liste der Symbole

$A$	Ausgestanzte Membranfläche
$A_M$	Aktive Membranfläche
$A_{spez}$	Spezifische Membranoberfläche
$c_F$	Konzentration des Feeds
$c_{gel}$	Konzentration der Kolloide an der Gelschicht bzw. am Filterkuchen
$c_i$	Konzentration der Kolloide
$c_{ib}$	Konzentration der Kolloide an der äußeren Grenzschicht
$c_P$	Konzentration des Permeats
$D$	Diffusionskoeffizient
$d$	Partikeldurchmesser
$d_{Basis}$	Mittlerer Porendurchmesser der Basismembran
$d_h$	Hydrodynamischer Porendurchmesser
$DI$	Differentieller Strömungsstrom
$DP$	Differentieller Druck
$DP$	Polymerisationsgrad
$G_m$	Freie Mischungsenthalpie
$h_{23, 45^\circ C}$	Hydrodynamische Schichtdicke bei 23 bzw. 45 °C
$h$	Dicke einer Polymerbürstenschicht
$H_m$	Mischungsenthalpie
$l_{trocken}$	Trockene Schichtdicke
$J$	Filtrationsfluss
$J_0$	Wasserfluss vor der Filtration
$J_s$	Konvektiver Transport von Kolloiden zur Membranoberfläche
$J_v$	Fluss in Richtung der Membranoberfläche
$k$	Boltzmann-Konstante
$k_a$	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
$k_{abs}$	Absorptionskoeffizient
$K_{ATRP}$	Gleichgewichtskonstante der ATRP
$k_{da}$	Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung
$k_p$	Geschwindigkeitskonstante des Polymerkettenwachstums
$L$	Länge des Strömungskanals



## Liste der Symbole

$L_{NIPAAm}$	Durchmesser des Monomers NIPAAm
$m_0$	Rohgewicht der Proben
$m_{gr}$	Gewicht der Membranen nach der SI-ATRP
$M_n$	Zahlengewichtetes Molekulargewicht
$m_{Polymer}$	Masse des gefropften Polymers
$N$	Zahl der Kettensegmente
$n$	Brechungsindex
$N_A$	Avogadro-Konstante
$n_{LM}$	Molzahl bezogen auf das Lösungsmittel
$n_{Polymer}$	Molzahl bezogen auf das Polymer
$P$	Transmembrandruck
$Q$	Querschnittsfläche des Strömungskanals
$R$	Ideale Gaskonstante
$R_0$	Scheibenradius am Probeneinlass
$R_f$	Scheibenradius am Detektor
$R_g$	Knäuelradius (engl.: radius of gyration)
$r_H$	Hydrodynamischer Radius
$R_M$	Rückhalt der Membran
$r_p$	Porenradius
$R_p$	Polymerisationsgeschwindigkeit
$r_{parallel}/r_{senkrecht}$	Amplitudenverhältnis
$s$	Distanz zwischen zwei Polymerketten auf einer Oberfläche
$S$	Schalteffekt
$S_m$	Mischungsentropie
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$\tan \Psi$	Ellipsometrischer Winkel
$V$	Permeatvolumen
$x$	Membrandicke bzw. Länge der Poren
$\delta$	Dicke der laminaren Grenzschicht
$\Delta_{Phase}$	Phasendifferenz
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante der Elektrolytlösung
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\zeta$	Zeta-Potential
$\eta$	Dynamische Viskosität

## Liste der Symbole

$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{em}$	Emittierte Wellenlänge
$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge
$\rho$	Porendichte
$\rho_{Bulk}$	Dichte des Bulk-PNIPAAm
$\rho_E$	Ellipsometrischer Parameter
$\rho_F$	Dichte der Flüssigkeit
$\rho_p$	Dichte der Partikel
$\sigma$	Pfropfdichte
$\phi$	Oberflächenporosität
$\phi_{LM}$	Volumenbruch bezogen auf das Lösungsmittel
$\phi_{Polymer}$	Volumenbruch bezogen auf das Polymer
$\chi$	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter
$\omega$	Winkelgeschwindigkeit

### Zusammenfassung

Isotrope und isozylindrische Polyethylenterephthalat-Kernspurmembranen (PET-KSM) mit nominalen Porendurchmessern von 80 und 30 nm, anodische Aluminiumoxid (AAO)-Membranen mit einem nominalen Porendurchmesser von 200 nm und nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen mit ~ 67 nm Porendurchmesser wurden mit Hilfe der kontrollierten oberflächen-initiierten Atomtransferradikalpolymerisation (SI-ATRP) mit dem thermoresponsiven Polymer Poly(*N*-Isopropylacrylamid) (PNIPAAm) funktionalisiert, welches eine untere kritische Lösungstemperatur (LCST) bei etwa 32 °C aufweist. Die Dicke der PNIPAAm-Schichten in den Poren konnte für alle Substrate sehr gut mit der Polymerisationszeit eingestellt werden. Permporometrie-Messungen und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen demonstrierten die gleichmäßige Funktionalisierung der gesamten Membranoberfläche, das heißt, die Breite der Porengrößenverteilung der Membran hat sich nach der SI-ATRP nicht verändert. Sowohl die hydrodynamischen Porendurchmesser als auch die hydrodynamischen Schichtdicken auf den Porenwänden konnten als Funktion der Temperatur durch Messung des Wasserflusses und anschließende Berechnung mit dem Gesetz von Hagen-Poiseuille abgeschätzt werden. Dabei wurden definierte Quellungs/Entquellungs-Verhältnisse (Schalteffekte) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, deren Ausmaß von der Pflropfdichte der PNIPAAm-Schicht abhängig war. PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen, die mit maximaler Initiator-dichte funktionalisiert wurden, zeigten je nach Funktionalisierungsgrad Schalteffekte zwischen 1.5 und 2.3. Membranen, die mit reduzierter Initiator-dichte funktionalisiert wurden, wiesen dagegen höhere Schalteffekte zwischen 2.7 und 4.4 auf. Die Schalteffekte der AAO-*g*-PNIPAAm-Membranen mit größeren Poren lagen im Bereich der PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen. Eine Verringerung des nominalen Basismembranporendurchmessers auf 30 nm hatte keinen Einfluss auf die Effektivität der Schalteffekte, denn auch PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen zeigten definierte Schalteffekte zwischen 1.8 und 2.5. Mit solchen Membranen konnte die temperaturschaltbare Permeabilität von Lysozym demonstriert werden. Sowohl PET80-*g*-PNIPAAm als auch PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen zeigten temperaturschaltbare Poren im Ultrafiltrationsbereich (2-100 nm), die zwischen „offeneren“ und „geschlosseneren“ Zuständen geschaltet werden konnten. Für eine PET80-*g*-PNIPAAm-Membran konnte beispielsweise der Rückhalt von 21 nm großen Silica-Nanopartikeln von 99 % bei 23 °C (geschlossene Poren) auf 35 % bei 45 °C verringert

## Zusammenfassung

werden. Auch weitere Ultrafiltrationsexperimente mit schaltbaren Gold-Nanopartikel- und BSA (Bovines Serum Albumin)-Permeabilitäten unterstrichen die Leistungsfähigkeit der Membran. Desweiteren konnte für eine PET80-*g*-PNIPAAm Membran mit niedrigem Funktionalisierungsgrad eine größenselektive und temperaturschaltbare Fraktionierung beobachtet werden. Eine Mischung aus 21 nm und 35 nm großen Silica-Nanopartikeln wurde durch die Membran filtriert und bei 23 °C konnten nur die kleineren Nanopartikel passieren, während die größeren von der Membran zurückgehalten wurden. Im Gegensatz dazu konnten bei 45 °C auch die größeren Nanopartikel die Membran passieren. Eine weitere größenselektive und temperaturschaltbare Fraktionierung konnte für PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit reduzierter Pfropfdichte demonstriert werden: Eine Mischung aus 21 nm großen Silica-Nanopartikeln und dem Protein BSA wurde durch die Membran filtriert und bei 23 °C zeigte nur BSA eine signifikante Permeabilität während die Silica-Nanopartikel zurückgehalten wurden. Bei 45 °C konnten dann wieder sowohl BSA als auch die Silica-Nanopartikel die Membran passieren.

### 1. Einleitung

Stimuli-responsive Membranen bieten im Vergleich zu konventionellen Membranen reversible Änderungen der Membraneigenschaften, die sich sowohl auf den Massentransfer durch die Membran als auch auf Eigenschaften der Membranoberfläche auswirken können. Diese Änderungen können durch Anwendung eines externen Stimulus, wie z.B. sich ändernde chemische und physikalische Größen wie pH-Wert, Ionenstärke, Temperatur, Licht oder elektrische und magnetische Felder, eingestellt werden<sup>[1]</sup>. Thermoresponsive Membranen ändern ihre Porendurchmesser und Oberflächeneigenschaften durch Änderung der Umgebungstemperatur. Sowohl die Permeabilität als auch die Selektivität dieser Membranen können eingestellt werden und es ist möglich zwischen „offenen“ und „geschlossenen“ Poren zu schalten<sup>[2–7]</sup>. In vielen untersuchten Systemen werden polymere Hydrogele oder Hydrogelschichten mit porösen Basismembranen kombiniert. Das Entquellen der Hydrogelschicht führt normalerweise zu einer erhöhten Permeabilität (geöffnete Poren), wenn aber eine Hydrogelschicht auf der äußeren Membranoberfläche die effektive Barriere darstellt, dann kann ein gegenteiliger Effekt auftreten, der sich durch eine abnehmende Permeabilität äußert<sup>[8]</sup>.

Diese Arbeit fokussiert sich auf die Oberflächenfunktionalisierung von porösen Membranen mit PNIPAAm, einem thermoresponsiven Polymer, welches eine untere kritische Lösungstemperatur bei 32 °C aufweist. Die meisten Publikationen auf diesem Gebiet beziehen sich auf Mikrofiltrationsmembranen mit Porendurchmessern größer als 100 nm. Für die Funktionalisierung der Membranoberfläche wurden verschiedene Techniken eingesetzt, wie z.B. die Plasmapolymersation<sup>[3,9]</sup>, Photografting<sup>[2,5,7,10,11]</sup> und auch kontrollierte Polymerisationsmethoden wie die SI-ATRP<sup>[4,12,13]</sup> oder SI-RAFT (Surface-initiated reversible addition fragmentation chain transfer)<sup>[14]</sup>. Allerdings gibt es nur wenige Beispiele für die kontrollierte Oberflächenfunktionalisierung von isotropen oder anisotropen Ultrafiltrationsmembranen (Porengröße: 2-100 nm). Ein Beispiel für eine relativ unkontrollierte Funktionalisierung ist die Pfropfung von PNIPAAm von der Oberfläche anisotroper Polysulfon-Ultrafiltrationsmembranen mit Hilfe einer freien radikalischen Polymerisation, wobei die Initiierung mit Hilfe einer persulfat-basierten reaktiven Spezies stattfand<sup>[15]</sup>. Eine kontrollierte Funktionalisierung einer Ultrafiltrationsmembran mit einem anderen Monomer wurde von Singh et al. gezeigt<sup>[16]</sup>. Anisotrope regenerierte Cellulose-Membranen wurden mittels Poly(ethylenglykolmethacrylat) via SI-ATRP in Wasser funktionalisiert, ohne dass die

## Einleitung

Poren verstopft wurden. Ein Beispiel für eine relativ kontrollierte Funktionalisierung einer Ultrafiltrationsmembran mit PNIPAAm ist die Arbeit von Alem et al.<sup>[8]</sup>. Sie funktionalisierten isotrope PET-Kernspurmembranen unter Verwendung einer SI-ATRP unter wässrigen Bedingungen. Nach der Pfropfung der PNIPAAm-Ketten beobachteten sie einen „negativen“ Schalteffekt, das heißt eine niedrigere Permeabilität bei Temperaturen oberhalb der LCST. Die Schließung der Poren bei dieser Temperatur wurde durch eine dickere PNIPAAm-Schicht auf der äußeren Oberfläche der Membran erklärt, die die Poreneingänge verstopfte, da die Schicht im kollabierten Zustand dichter war als im gequollenen Zustand.

Die kleine Anzahl an Publikationen im Hinblick auf die kontrollierte Funktionalisierung von Ultrafiltrationsmembranen ist mit den hohen Anforderungen an die Polymerisationstechnik zu erklären. Unkontrollierte Funktionalisierungswege führen unweigerlich zu einer ungleichmäßigen Funktionalisierung und/oder Verstopfung der Poren und resultieren letztlich in einem Verlust der gewünschten schaltbaren Barriereigenschaften. Die Methode der Wahl ist die SI-ATRP, die ein langsames Wachstum der Polymerketten erlaubt. Wenn die Bedingungen sorgfältig gewählt werden, dann führt diese Methode zu einer gleichmäßigen Kettenlängenverteilung auf der Oberfläche. Neben der schaltbaren Permeabilität von Wasser ist es auch interessant die Permeation von Nanopartikeln durch stimuli-responsive bzw. thermoresponsive Membranen zu untersuchen. In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele für den schaltbaren Transport von kolloidalen Partikeln durch solche Membranen. Schacher et al. stellten anisotrope Polystyrol-*b*-Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) Ultrafiltrationsmembranen mit Hilfe eines NIPS („Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation“)-Prozesses her<sup>[17]</sup>. Die Permeabilität von Silica-Nanopartikeln konnte durch Einstellen von pH-Wert und Temperatur geschaltet werden.

Diese Arbeit konzentriert sich vorrangig auf die Verwendung von Polyethylenterephthalat-Kernspurmembranen mit isozylindrischen Kapillarporen als Modellsystem mit mittleren Porendurchmessern von 111 und 35 nm. Ziel ist zunächst die kontrollierte Funktionalisierung dieser Membranen mit PNIPAAm, um thermoresponsive Systeme zu erzeugen. Dazu wurde die SI-ATRP unter kontrollierten Bedingungen verwendet. Mit Methoden wie der Gravimetrie, Permporometrie und der Messung von Wasserflüssen wurden die PET-*g*-PNIPAAm Membranen charakterisiert und ihre erfolgreiche und gleichzeitig auch kontrollierte Funktionalisierung nachgewiesen. Ultrafiltrationen von Silica- und Gold-Nanopartikeln mit Durchmessern

## Einleitung

von weniger als 40 nm sowie Proteinen wie BSA und Lysozym sollten als Funktion der Temperatur demonstrieren, dass die Membranen größenselektive Eigenschaften besitzen und definierte Übergänge von „geschlossenen“ zu „offenen“ Zuständen realisieren können. Es wird zudem gezeigt werden, dass die auf den PET-Membranen etablierten Polymerisationssysteme auch auf andere Membranmaterialien und Membranstrukturen wie anodisches Aluminiumoxid übertragen werden und diese Systeme ebenfalls erfolgreich in der Filtration von Kolloiden eingesetzt werden können.

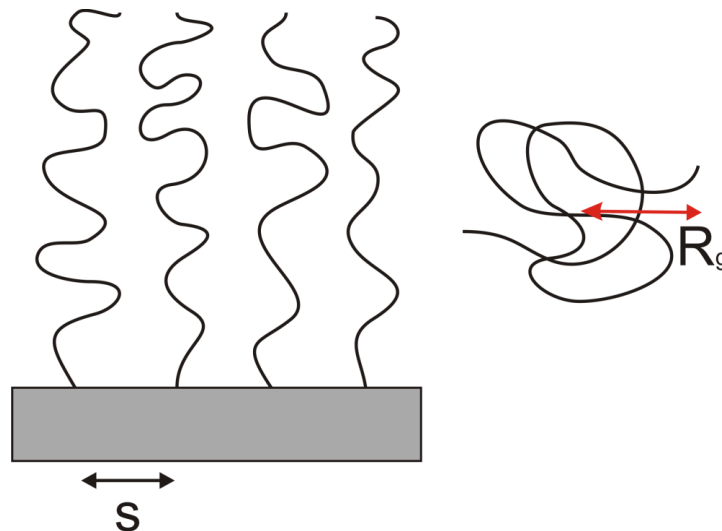
## 2. Grundlagen

### 2.1 Polymerbürsten

#### 2.1.1 Definition

Der Begriff Polymerbürste bezieht sich auf eine Anordnung von Polymerketten, die mit einem Ende mit einer Oberfläche verbunden sind<sup>[18,19]</sup>. Wenn die Distanz  $s$  zwischen den Ketten klein ist und die Polymere anfangen sich zu überlappen, dann kommt es dazu, dass sie sich von der Oberfläche wegstrecken, um Segment-Segment-Wechselwirkungen zu verringern (vgl. Abb. 2.1). Der Abstand  $s$  zwischen den Ankerpunkten der Ketten muss kleiner sein als der zweifache Knäuelradius  $R_g$  derselben Kette im freien Zustand, die nicht in Kontakt mit einer Oberfläche ist. Es ergibt sich die folgende Bedingung für den Bürstenzustand<sup>[20,21]</sup>:

$$s \ll 2R_g \quad (1)$$



**Abb. 2.1:** Schematische Illustration einer Schicht aus Polymerbürsten.  $s$  stellt den durchschnittlichen Abstand zwischen den Ankerpunkten dar. Rechts daneben ist ein ungestörtes Polymerknäuel mit dem Radius  $R_g$  dargestellt.

Dies führt einerseits zu einer Verringerung der Monomerdichte in der Schicht und andererseits zu einer Verringerung der Entropie des Systems, da nun die Anzahl an möglichen Konformationen geringer ist. Gleichzeitig steigt die freie elastische Energie der Ketten an, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Für die Schichtdicke  $h$  einer Polymerbürstenschicht in einem guten Lösungsmittel auf einer glatten, nicht-adsorbierenden Oberfläche gilt<sup>[22]</sup>:



## Grundlagen

$$h \sim N \times \sigma^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$N$  ist dabei die Zahl der Kettensegmente und  $\sigma$  die Pfropfdichte auf der Oberfläche. In einem schlechten Lösungsmittel ist der Einfluss der Pfropfdichte größer<sup>[22]</sup>:

$$h \sim N \times \sigma^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

In beiden Fällen verhält sich die Schichtdicke  $h$  linear zum Molekulargewicht der Polymerketten.

### 2.1.2 Polymere in Lösung

Allgemein gilt, dass sich ein Polymer in einem Lösungsmittel löst, wenn die Änderung der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  kleiner als Null ist:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4)$$

Die Mischungsentropie  $\Delta S_m$  nimmt immer positive Werte an, da eine gelöste Polymerkette mehr Anordnungen einnehmen kann als im festen Zustand. Im idealen Zustand wird davon ausgegangen, dass die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m = 0$  ist, das heißt alle Wechselwirkungsenergien werden ausgeblendet. Die Flory-Huggins-Theorie beschreibt die freie Mischungsenthalpie für nicht-ideal gelöste Polymere. Demnach gilt für die Mischungsentropie:

$$\Delta S_m = -R (n_{\text{Polymer}} \ln \phi_{\text{Polymer}} + n_{LM} \ln \phi_{LM}) \quad (5)$$

Dabei ist  $R$  die ideale Gaskonstante,  $n_{LM}$  die Molzahl des Lösungsmittels und  $n_{\text{Polymer}}$  die Molzahl der Polymermoleküle.  $\phi_{\text{Polymer}}$  und  $\phi_{LM}$  stellen die jeweiligen Volumenbrüche dar. Bei der Berechnung der Mischungsenthalpie müssen drei verschiedene Wechselwirkungen berücksichtigt werden: Lösungsmittel-Polymer, Lösungsmittel-Lösungsmittel und Polymer-Polymer. Beim Lösen einer Polymerkette ist zu beachten, dass dabei ein Polymer-Lösungsmittel-Kontakt hergestellt wird, für den ein Lösungsmittel-Lösungsmittel- und ein Polymer-Polymer-Kontakt wegfällt. Für die Mischungsenthalpie gilt dann folgender Zusammenhang:

$$\Delta H_m = n_{LM} \phi_{Polymer} \chi RT \quad (6)$$

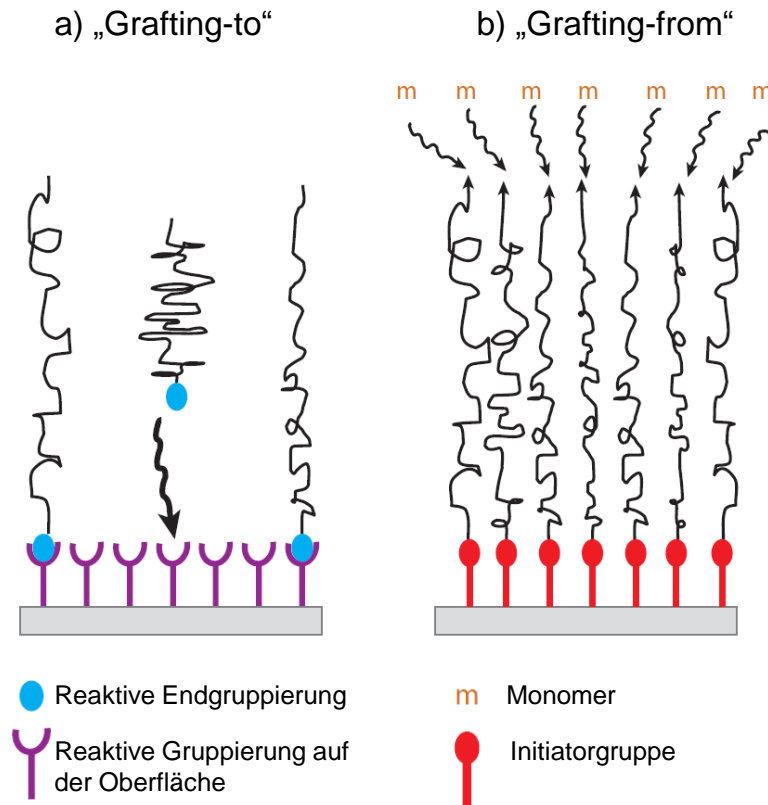
$\chi$  ist der sogenannte Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter und beschreibt die thermodynamische Güte eines Lösungsmittels für ein gegebenes Polymer<sup>[23]</sup>. Er ist sowohl von der Temperatur als auch vom Volumenbruch abhängig. Nach Einsetzen der Gleichungen (5) und (6) in Gleichung (4) ergibt sich folgender Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie (Flory-Huggins-Gleichung):

$$\Delta G_m = RT (n_{LM} \ln \phi_{LM} + n_{Polymer} \ln \phi_{Polymer} + \chi \ln \phi_{Polymer}) \quad (7)$$

### 2.1.3 Synthese von Polymerbürsten

Polymerbürsten können durch Physisorption von Blockcopolymeren oder kovalent auf Oberflächen aufgebracht werden. Bei der Physisorption von Blockcopolymeren weist ein Block eine Affinität zur Oberfläche auf, während der andere Block eine Affinität zum Lösungsmittel hat und sich von der Oberfläche streckt<sup>[24]</sup>. Allerdings leiden diese Schichten meist unter einer geringen Langzeitstabilität. Bei der kovalenten Anbindung von Polymerketten ist dies anders und es gibt allgemein zwei Möglichkeiten: Den „grafting-to“- und den „grafting-from“-Prozess (vgl. Abb. 2.2). Beim „grafting-to“ werden Makromoleküle mit reaktiven Endgruppen auf reaktive Oberflächengruppierungen gepfropft (vgl. Abb. 2.2a). Diese Methode ist allerdings limitiert, da mit steigender Oberflächenbedeckung die Triebkraft der Makromoleküle mit den Oberflächengruppen zu reagieren abnimmt. Die schon gepfropften Makromoleküle schirmen die Gruppen auf der Oberfläche sterisch ab, so dass nur kleine Pfropfdichten erreicht werden können. Bergbreiter et al. konnten mit der „grafting-to“-Methode terminal funktionalisiertes Poly(*tert*-butylacrylat) (PtBA) auf einen oxidierten Polyethylen-Film kovalent anbinden und anschließend durch Hydrolyse der Estergruppen in die entsprechende Polyacrylsäure (PAA) umwandeln<sup>[25]</sup>.

## Grundlagen



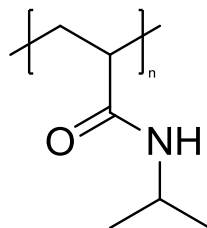
**Abb. 2.2:** Illustration der „grafting-from“- und „grafting-to“-Methode zur Funktionalisierung von Oberflächen mit Polymerbürsten. Die Abbildung wurde adaptiert aus [26].

Bei der „grafting-from“-Methode werden die Polymerketten direkt von der Oberfläche wachsen gelassen und die Monomere haben einen einfachen Zugang zu den Initiatorstellen (vgl. Abb. 2.2b), so dass im Vergleich zur „grafting-to“-Methode eine höhere Pfropfdichte erreicht wird. Für diese Methode stehen verschiedene Methoden für die Initiatorimmobilisierung zur Verfügung, die hier eine wichtige Rolle spielt. Typische Strategien sind die Reaktion von oberflächengebundenen Hydroxyl- oder Aminogruppen mit Acylbromiden bzw. -chloriden<sup>[4,27]</sup>, das Aufbringen von SAM („Self-assembled monolayer“)-Schichten auf Goldoberflächen<sup>[28]</sup>, die Reaktion von Aluminiumoxid mit Silanen<sup>[29]</sup> oder die Immobilisierung eines Polyelektrolyt-Makroinitiators<sup>[30]</sup>. Für das oberflächen-initiierte Wachstum der Polymerbürsten werden verschiedene, nahezu alle bekannten Polymerisationsmethoden verwendet, wie z.B. Photografting<sup>[31]</sup> und die Plasmapolymerisation<sup>[32]</sup>. Ein guter Überblick über die Verwendung von kontrollierten bzw. lebenden Polymerisationsmethoden wie die SI-ATRP, oberflächen-initiierte Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisationen (SI-NMRP) und SI-RAFT wird im Review von Barbey et al. gegeben<sup>[33]</sup>.

### 2.2 Poly(*N*-Isopropylacrylamid)

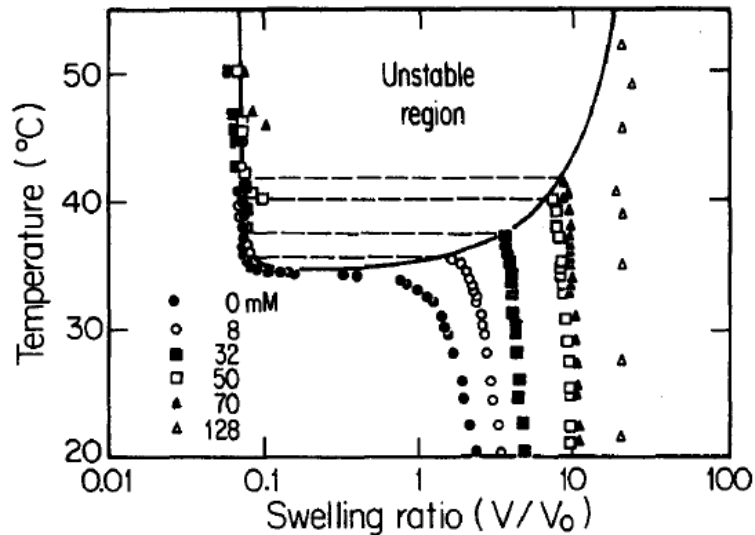
#### 2.2.1 Allgemeines

Poly(*N*-Isopropylacrylamid) ist das am intensivsten und umfangreichsten untersuchte thermoresponsive Polymer mit einer LCST zwischen 30 und 34 °C, bei der die Ketten einen reversiblen Phasenübergang von einem gequollenen, solvatisierten Zustand in einen kollabierten, unsolvatisierten Zustand zeigen. Die exakte Temperatur hängt von der Mikrostruktur der Makromoleküle ab<sup>[34-36]</sup>. Die Strukturformel des PNIPAAm ist in Abb. 2.3 abgebildet und zeigt, dass das Polymer sowohl aus einem hydrophilen (Amidgruppen) als auch aus einem hydrophoben Teil (Isopropylgruppen) besteht, wodurch der Phasenübergang bei einer LCST überhaupt erst möglich wird.



**Abb. 2.3:** Strukturformel von Poly(*N*-Isopropylacrylamid).

Die LCST ist ein Punkt im Phasendiagramm, an dem der Enthalpie-Beitrag des durch Wasserstoffbrücken an die Polymerketten gebundenen Wassers kleiner wird, als der Entropiegewinn des Systems. Die Wasserstoffbrückenbindungen gehen beim PNIPAAm hauptsächlich von der Amidfunktionalität aus und halten die PNIPAAm-Ketten unterhalb der LCST in Lösung. Die hydrophoben Kettensegmente wie die Isopropylreste und das Kettengerüst werden von einer geordneten Hydrathülle umgeben, deren Struktur eisartig ist<sup>[34]</sup>. Oberhalb der LCST kollabieren die Ketten und geben das eingenommene Volumen frei, da die Wasserstoffbindungen gebrochen werden. Das frei gewordene Wasser ist die Triebkraft des Prozesses in Form der Entropieerhöhung. Ist das Polymer auf einer Oberfläche angebunden, ändert sich die Schichtdicke, liegt das Polymer in Lösung vor, fällt es aus.



**Abb. 2.4:** Phasendiagramm von Poly(*N*-Isopropylacrylamid)-Gelen, die ohne (●) und mit Polyacrylsäure in verschiedenen Anteilen copolymerisiert wurden. Der Quellgrad  $V/V_0$  des Gels ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. Aus: [37].

Hirotsu et al. haben gezeigt, dass sich die LCST von PNIPAAm durch Copolymerisation mit bestimmten Anteilen an Natriumacrylat (zwischen 8 und 128 mmol/L bei 700 mmol/L Gesamtmonomerkonzentration von Acrylat und NIPAAm) erhöhen lässt (vgl. Abb. 2.4)<sup>[37]</sup>. Die Acrylatbestandteile sind hydrophiler und liegen geladen vor, was zu einer Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel und damit zu einer Erhöhung der LCST führt, da nun mehr Energie aufgewendet werden muss um die Wasserstoffbrücken aufzubrechen. Je größer der Anteil an Natriumacrylat ist, umso abrupter findet der Phasenübergang statt. Bei der höchsten Acrylatkonzentration von 128 mmol/L wird kein Phasenübergang mehr beobachtet.

Generell existiert eine LCST nur für polare makromolekulare Lösungen und Gele, bei denen es starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und Polymerketten gibt. Weitere typische thermoresponsive Polymere sind Poly(*N*-Vinylcaprolactam) mit einer LCST bei 32-35°C<sup>[38]</sup>. Zudem gibt es eine Vielzahl von thermoresponsiven Blockcopolymeren wie Poly(ethylenoxid)<sub>106</sub>-Poly(propylenoxid)<sub>70</sub>-Poly(ethylenoxid)<sub>106</sub>, auch bekannt als Pluronic<sup>[38]</sup>.

### 2.2.2 PNIPAAm-Bürsten

PNIPAAm-Bürstenschichten zeigen oberhalb der LCST eine starke Abnahme des Quellgrades. Auf glatten Oberflächen lässt sich dieser Vorgang mit oberflächensensitiven Analysemethoden wie der Ellipsometrie<sup>[20,39]</sup> oder auch mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie<sup>[40]</sup> untersuchen. Darüber hinaus wurde kürzlich ein photothermisches Lasermanipulationsverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe sich die

## Grundlagen

Schichtdickenänderungen auf Si/Ti-beschichteten Glasplättchen in Echtzeit verfolgen ließen<sup>[41]</sup>. Damit konnte erstmals die intrinsische temperaturabhängige Schaltkinetik von PNIPAAm-Schichten gemessen werden, wobei demonstriert werden konnte, dass sie sich im Bereich von wenigen Millisekunden bewegt. Salze wie z.B. Natriumchlorid beeinflussen, wenn sie in ausreichend hoher Konzentration vorliegen, die Stabilität der PNIPAAm-Schicht, wobei die Triebkraft für die Freisetzung von Wasser aus der Schicht erhöht wird. Dieser Effekt wird auch als „Aussalzen“ bezeichnet. Eine Natriumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von 0.25 mol/L führte zu einer Verschiebung der LCST von 33.2 °C (in Reinstwasser gemessen) zu 28.3 °C<sup>[42]</sup>. Entsprechend der Hofmeister-Reihe wurde der Effekt in der Richtung NaCl > NaBr > NaI kleiner, wobei die LCST bei einer Natriumiodid-Konzentration von 0.25 mol/L 31.5 °C betrug.

## 2.3 Membranen

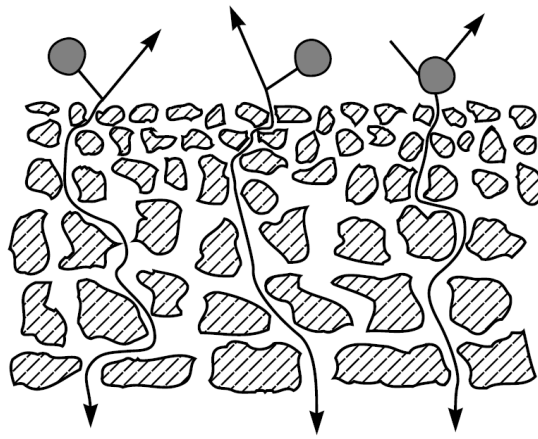
### 2.3.1 Ultrafiltration

#### 2.3.1.1 Allgemeines

Eine Membran ist im Allgemeinen wie folgt definiert: Eine Membran ist eine Interphase zwischen zwei benachbarten Phasen, die als selektive Barriere wirkt. Sie teilt ein System in zwei Kompartimente und reguliert zwischen ihnen den Transport von Substanzen<sup>[43]</sup>.

Ultrafiltrationsmembranen (UF-Membranen) weisen typischerweise Porengrößen zwischen 2 und 100 nm auf und liegen damit im Bereich zwischen Mikrofiltrations- und Nanofiltrationsmembranen. In der Ultrafiltration werden Wasser und gelöste Stoffe wie z.B. Salze von Makromolekülen und Kolloiden abgetrennt. Der Trennmechanismus der meisten Ultrafiltrationsmembranen ist dabei der eines sogenannten Oberflächenfilters (engl.: „screen filter“), d.h. dass die abzutrennenden Stoffe größer sind als die Poren und damit durch Größenausschluss an der Membranoberfläche abgetrennt werden (vgl. Abb. 2.5). Damit steht der Mechanismus in Kontrast zu dem von Tiefenfiltern (engl. „depths filter“), der für Mikrofiltrationsmembranen typisch ist, bei denen die abzutrennenden Stoffe in die Membran eindringen und sich dort ablagern. Da es sich um poröse Membranen handelt, kann der Transport durch die Membran mit einfachen Flussmodellen durch die Poren beschrieben werden.

## Grundlagen



**Abb. 2.5:** Der typische Trennmechanismus in Ultrafiltrationsmembranen ist der Größenausschluss an der Membranoberfläche. Aus: [45].

Die Struktur einer Membran kann isotrop (symmetrisch) oder anisotrop (asymmetrisch) sein. Anisotrope Membranen bestehen aus einer dichten Oberschicht und einer porösen Unterschicht (vgl. Abb. 2.5). Bei integral-asymmetrischen Membranen bestehen Ober- und Unterschicht aus demselben Material. Anders ist dies bei zusammengesetzt-asymmetrischen Membranen, bei denen auf eine poröse Stützschrift das Trägermaterial, eine dünne Schicht, aufgetragen wird. Solche Membranen werden auch als Kompositmembranen bezeichnet. Die dünne Schicht kann z.B. durch Grenzflächenpolymerisation oder Plasmapolymerisation aufgetragen werden. Kompositmembranen haben einerseits eine hohe Selektivität, ähnlich einer dichten Membran, und sind andererseits durch eine hohe Permeabilität gekennzeichnet, wie bei einer dünnen Membran. So weist die Membran hohe Permeatflüsse bei guter Trennleistung auf<sup>[44,45]</sup>.

Die Struktur der meisten industriell eingesetzten UF-Membranen ist anisotrop. Die Membranen werden industriell aus nur wenigen Polymeren hergestellt, wie Cellulose-Acetat, regenerierter Cellulose, Polyacrylonitril, Polyetherimid, Polyethersulfon, aromatischen Polyamiden, Polysulfon und Polyvinylidenfluorid<sup>[43]</sup>.

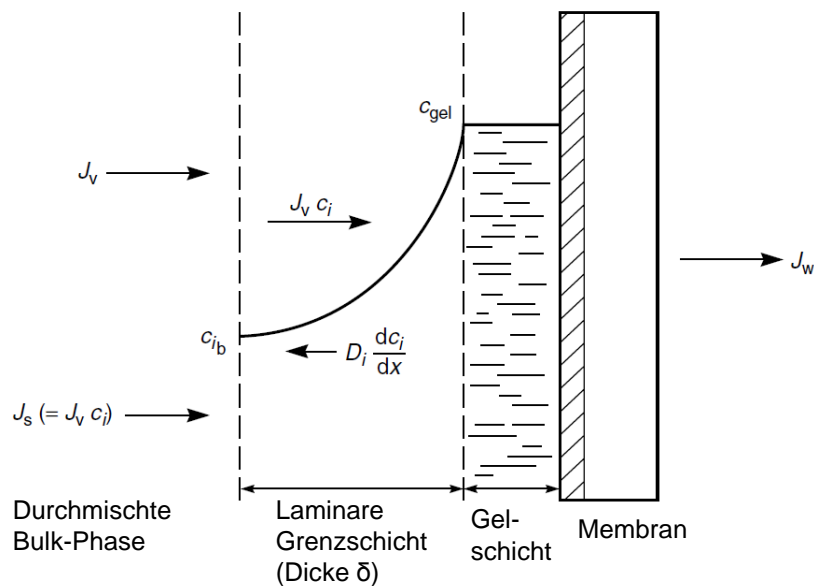
### 2.3.1.2 Konzentrationspolarisation und Fouling

Die Filtrationsleistung einer Membran wird sowohl durch Konzentrationspolarisation als auch durch Fouling negativ beeinflusst. Als Konsequenz ist ein Flussabfall zu beobachten, der durch Ausbildung einer Sekundärschicht, die aus den zu filtrierenden Kolloiden besteht, verursacht wird und den Transport des Wassers behindert. Eine weitere Folge ist der Verlust der Selektivität der Membran. Dabei wird zwischen zwei

## Grundlagen

Fällen unterschieden: Entweder sind Konzentrationspolarisation und Fouling aneinander gekoppelt oder nicht.

Die Ursache für die Konzentrationspolarisation ist, dass in einer Filtration Kolloide wie Proteine oder Nanopartikel in Richtung der Membranoberfläche transportiert werden, wo sie sich schnell akkumulieren. Die Diffusionskoeffizienten von Kolloiden sind in der Regel klein, so dass ein Rücktransport in die Bulk-Phase nur sehr langsam abläuft. Bei sehr hohen Kolloid-Konzentrationen in Nähe der Oberfläche kommt es dann zur Ausbildung einer sogenannten Gelschicht (bei Filtration von Makromolekülen) bzw. eines Filterkuchens, wenn Partikel filtriert werden (vgl. Abb. 2.6).



**Abb. 2.6:** Schema der Konzentrationspolarisation an einer Membranoberfläche, die zur Ausbildung einer Sekundärschicht führt. Adaptiert aus: [45].

Der konvektive Transport von Kolloiden  $J_s$  ist gegeben durch den Fluss  $J_v$  in Richtung der Membranoberfläche und die Konzentration  $c_i$  der Kolloide. Im stationären Zustand ist der Transport von Kolloiden zur Grenzschicht und die Diffusion von Kolloiden zurück in die Bulk-Phase gleich:

$$J_v c_i = D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (8)$$

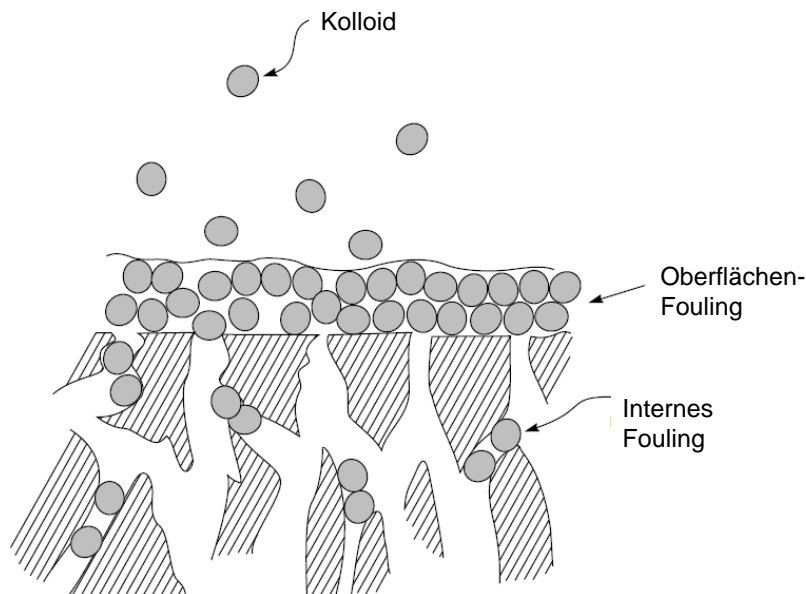
$D_i$  ist dabei der Diffusionskoeffizient der zu filtrierenden Kolloide. Nachdem sich der Filterkuchen gebildet hat, hat sich ein festes Konzentrationsprofil der Kolloide an der laminaren Grenzschicht mit der Dicke  $\delta$  ausgebildet.  $c_{ib}$  beschreibt die Konzentration der Kolloide an der äußeren Grenzschicht, welche gleich der Konzentration der Feed-Dispersion ist, und  $c_{gel}$  steht für die Konzentration der Kolloide an der sich gebildeten



Gelschicht bzw. dem Filterkuchen. Die Integration von Gleichung (8) über die laminare Grenzschicht ergibt:

$$\frac{c_{gel}}{c_{ib}} = \exp\left(\frac{J_v \delta}{D_i}\right) \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass die Konzentrationspolarisation umso ausgeprägter ist, je höher der Fluss einer Membran ist. Eine weitere Einflussgröße ist die Konzentration der Kolloide in der zu filtrierenden Dispersion bzw. Lösung. Kleine Reynolds-Zahlen und kleine Diffusionskoeffizienten begünstigen ebenfalls die Konzentrationspolarisation. Nachdem sich ein Filterkuchen gebildet hat, gibt es einen sogenannten limitierenden Fluss, der nicht mehr überschritten werden kann. Eine Druckerhöhung führt nur noch dazu, dass der gebildete Filterkuchen dicker wird, es kommt aber nicht mehr zu einer Erhöhung des Flusses. Der kritische Fluss dagegen ist der Fluss, ab dem es erstmalig zu Konzentrationspolarisation kommt, und infolgedessen der Permeatfluss spürbar vom reinen Wasserfluss abweicht<sup>[46,47]</sup>. Im idealen Fall kann eine Filtration also unterhalb eines kritischen Flusses durchgeführt werden, so dass es zu keinem nennenswerten Fouling kommt. Davon ausgenommen ist adsorptives Fouling, welches nicht an eine Konzentrationspolarisation gekoppelt ist und eine Funktion der Affinität der Partikel zur Membran ist.



**Abb. 2.7:** Oberflächenfouling und internes Fouling von Kolloiden an einer schematischen Membran  
Adaptiert aus: [45].

Das Membranfouling kann verschiedene Formen annehmen. Prinzipiell wird zwischen Fouling auf der Membranoberfläche, infolge der Konzentrationspolarisation, und

internem Fouling unterschieden (vgl. Abb. 2.7). Während Oberflächenfouling durch Reinigung der Membran, z.B. chemisch oder durch Rückspülung, rückgängig gemacht werden kann, ist internes Fouling meist irreversibel und führt zu einem dauerhaften Verlust der Membranleistung<sup>[45]</sup>. Internes Fouling tritt jedoch nur auf, wenn der Partikeldurchmesser kleiner als der Porendurchmesser ist, was typischerweise für Tiefenfilter der Fall ist. Die Ablagerung von Kolloiden oder Makromolekülen auf der Oberfläche der Membran, kann zudem nach verschiedenen Mechanismen erfolgen<sup>[46]</sup>:

- Adsorption: Gibt es attraktive Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und der Membranoberfläche, z.B. durch elektrostatische Anziehung oder hydrophobe Wechselwirkungen, so kommt es zur Adsorption ohne dass ein Fluss durch die Membran fließt.
- Porenblockade: Es kommt zu einer teilweisen oder vollständigen Verschließung der Poren durch die zu filtrierenden Kolloide.
- Filterkuchen: Ablagerung von Partikeln auf der Membranoberfläche, was zu einer Schicht führt, die einen zusätzlichen hydraulischen Widerstand induziert.

Die Adsorption von Proteinen kann zum Beispiel durch eine geeignete Funktionalisierung der Membranoberfläche mit hydrophilen Polymeren reduziert werden. Susanto et al. zum Beispiel konnten fouling-resistente Polyethersulfon-Ultrafiltrationsmembranen durch Funktionalisierung mit Poly(ethylenglycolmethacrylat) (PEGMA) und *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-methacryloyloxyethyl)-*N*-(3-sulfopropyl)ammoniumbetain (SPE) synthetisieren<sup>[48]</sup>.

### 2.3.1.3 Filtration von Nanopartikeln

Ältere Arbeiten, die sich mit der Filtration von Nanopartikeln durch Ultrafiltrations- bzw. Mikrofiltrationsmembranen beschäftigen, wurden durchgeführt um vor allem das Fouling-Verhalten zu untersuchen<sup>[49]</sup>. In einer Arbeit von Kim et al. wurden Silber-Nanopartikel (8 nm Durchmesser) durch Polysulfon-Ultrafiltrationsmembranen filtriert und die Flussanalyse ergab, dass es erst zu einer internen Ablagerung der Partikel kommt, gefolgt von der Akkumulation eines Filterkuchens. Zudem wurde gezeigt, dass die Zugabe von Natriumchlorid zur Dispersion die Ausbildung eines Filterkuchens unterdrücken kann, da die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen verringert werden<sup>[50]</sup>. Filtrationen von Gold-Nanopartikeln durch Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Mikrofiltrationsmembranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm zeigten, dass kleinere Partikel (10 nm) einen größeren Flussabfall ergeben als größere (54 nm). Im

## Grundlagen

Vergleich zu einer vorangegangenen Studie zeigte sich allerdings auch, dass Gold-Nanopartikel eine größere Adsorptionstendenz aufweisen als Silber-Nanopartikel<sup>[51]</sup>.

Im letzten Jahrzehnt ist das Interesse gestiegen, Nanopartikel nicht nur zu Fouling-Studien durch Membranen zu filtrieren, sondern sie nach ihrer Größe zu fraktionieren. Der Grund dafür ist, dass die elektrischen, optischen und katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln stark von ihrer Größe abhängen, aber nicht alle Nanopartikel über so kontrollierte Syntheserouten produziert werden können, dass sie immer absolut monomodal vorliegen. Die Nanopartikel können in Dispersionen mit breiterer Größenverteilung zum Beispiel mit Hilfe von Größenausschlusschromatographie<sup>[52]</sup>, fraktionierender Kristallisation<sup>[53]</sup> oder Gelelektrophorese<sup>[54]</sup> nach ihrer Größe getrennt werden. Diese Methoden sind allerdings auf nur sehr kleine Volumina beschränkt, kosten Zeit und sind in der Regel teuer. Eine Größentrennung, die auf Membranverfahren basiert, wäre potentiell mit hohen Durchsätzen und geringeren Kosten verbunden und zudem bestünde die Möglichkeit solche Verfahren kontinuierlich durchzuführen. Im folgenden Abschnitt soll an ausgewählten Beispielen der Stand der Forschung in dieser Richtung verdeutlicht werden.

In der Literatur wurden zur Fraktionierung von Nanopartikeln Membranen aus Nanofasern<sup>[55]</sup>, mesoporöse keramische Membranen<sup>[56,57]</sup>, nanokristalline Silicium-Membranen<sup>[58,59]</sup>, supramolekulare Membranen<sup>[60]</sup> und weiterentwickelte oder neuartige Ultra- bzw. Mikrofiltrationsmembranen<sup>[17,61,62]</sup> untersucht.

Mekawy et al. stellten eine mesoporöse Hybridmembran aus Silica und Aluminiumoxid her. In die 200 nm großen Poren einer Aluminiumoxid-Membran wurden mit Hilfe eines kontrollierten Sol-Gel-Prozesses Silica-Nanoporen mit einstellbaren Durchmessern zwischen 3.7 und 5.1 nm synthetisiert. Die Membran konnten nur kleine Silber-Nanopartikel (dispergiert in Toluol/Methanol-Mischungen) mit einer Größe von weniger als 4.5 nm passieren. Größere Partikel wurden effektiv von der Membran ausgeschlossen<sup>[56]</sup>.

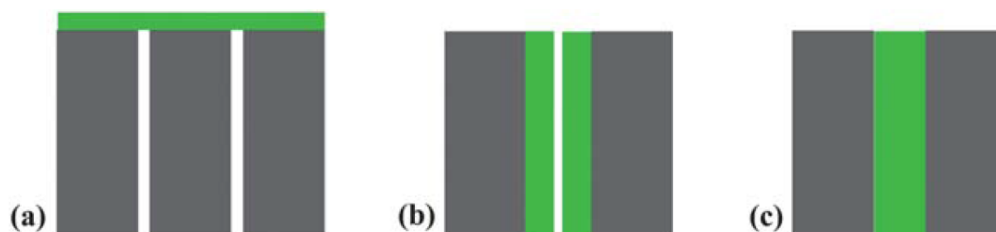
Mit ultradünnen nanoporösen Silicium-Membranen (15 nm Dicke) wurden 10 nm große Gold-Nanopartikel von 15 nm großen abgetrennt<sup>[58]</sup>. Die Membranen wurden durch Kristallisation eines amorphen Silicium-Films hergestellt, bei der durch anschließendes Tempern nanometergroße Hohlräume entstehen, die dann nach einem Ätzprozess zu Poren werden.

Eine weitere Größenfraktionierung von Gold-Nanopartikeln konnte durch Verwendung einer Komposit-Nanofiltrationsmembran, die durch Beschichtung einer PVDF-Ultrafiltrationsmembran mit einem PVDF-g-POEM (Polyoxyethylenmethacrylat)-

Copolymer hergestellt wurde, durchgeführt werden<sup>[62]</sup>. Durch Phasenseparation sind nanometergroße Kanäle aus POEM auf der Oberfläche der Membran entstanden, die für die Fraktionierung der Partikel verantwortlich sind. So konnten Gold-Nanopartikel mit Durchmessern zwischen ca. 1 und 3.5 nm die Membran passieren, während größere Partikel zwischen 3.5 und 6 nm zurückgehalten wurden.

### 2.3.1.4 Funktionalisierung von Ultrafiltrationsmembranen

Kommerzielle Ultrafiltrationsmembranen werden in der Regel mittels Phasenseparation hergestellt. Im NIPS-Prozess (Nicht-Lösemittel induzierte Phasenseparation) zum Beispiel wird die Membran in einem Nicht-Lösemittel (meist Wasser) ausgefällt. Es erfolgt eine Entmischung in eine polymerarme und eine polymerreiche Phase, bei der sich die Membranstruktur ausbildet. Da die Membran in nur einem Schritt hergestellt wird, sind die Möglichkeiten, eine Verbesserung der Membranleistung hinsichtlich Permeabilität und Selektivität zu erzielen, begrenzt. Ein weiterer Faktor ist der Leistungsverlust der Membran durch Fouling, der eine Limitierung des UF-Prozesses allgemein darstellt. Die Gründe für diese Probleme sind z.B. eine zu breite Porengrößenverteilung, unter der die Selektivität leidet, oder Oberflächeneigenschaften, die das Fouling durch Proteine oder andere organische Substanzen begünstigen. Die Oberflächenfunktionalisierung von Membranen ist eine Möglichkeit, nachträglich eine Verbesserung der Filtrationsleistung herbeizuführen. Abb. 2.8 zeigt drei verschiedene Möglichkeiten Membranoberflächen mit einer Hydrogelschicht zu funktionalisieren: (a) Das Erzeugen einer dünnen, vernetzten Schicht auf der äußeren Membranoberfläche einer porösen Stützmembran, (b) eine Funktionalisierung der gesamten Membranoberfläche und (c) eine komplette Füllung der Poren (engl.: „pore filling“)<sup>[63]</sup>. Im folgenden Abschnitt wird je ein Beispiel für eine dieser Möglichkeiten präsentiert.



**Abb. 2.8:** Ultrafiltrationsmembranen, die mit Hydrogelen funktionalisiert wurden. Entnommen aus: [63].

Malaisamy et al. zeigten, dass der Cut-off einer Polyethersulfon-Ultrafiltrationsmembran durch Layer-by-Layer-Adsorption (LBL) von 3.5 Bischen Polystyrolsulfonat (PSS) und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) von 50 kDa auf weniger als

500 Da reduziert werden konnte. Dieses System zeigte einen Sulfat-Rückhalt von 98 % und eine Chlorid/Sulfat-Selektivität von 27. Durch eine dünnere Schicht auf der äußeren Oberfläche der porösen Polyethersulfonmembran konnten die Eigenschaften in Richtung einer Nanofiltrationsmembran verschoben werden, die einen doppelt so hohen Fluss wie eine vergleichbare kommerziell erhältliche Nanofiltrationsmembran aufwies<sup>[64]</sup>.

Die Porenoberfläche von Regenerierte-Cellulose-Membranen mit Cut-off-Werten von 100, 300 und 1000 kDa wurden mittels SI-ATRP mit Poly(poly(ethylenglykol)methacrylat) (PPEGMA) funktionalisiert<sup>[16]</sup>. Die PPEGMA-Schichtdicke konnte als Funktion der Polymerisationszeit eingestellt werden und die Rückhaltkurven des Dextrans verschoben sich mit steigender Schichtdicke zu kleineren Cut-off-Werten.

Kapur et al. verwendeten PVDF-Mikrofiltrationsmembranen mit einem Ausgangsporendurchmesser von 500 nm, um deren Poren via Photopolymerisation mit vernetztem Polyacrylamid zu füllen<sup>[10]</sup>. Ultrafiltrationsexperimente mit den Proteinen BSA und Ribonuclease (RNase) demonstrierten, dass die Selektivität RNase/BSA 10 betrug. Diese Beobachtung konnte mit einem Größenausschluss-Mechanismus durch das Polymernetzwerk erklärt werden.

### 2.3.2 Stimuli-responsive Membranen

#### 2.3.2.1 Allgemeines

Polymere stimuli-responsive Materialien ändern ihre Eigenschaften aufgrund von Änderungen der Bedingungen, d.h. physikalischen oder chemischen Größen, in ihrer direkten Umgebung<sup>[65]</sup>. Wird dieses Konzept auf Membranen angewendet, so ermöglicht dies die Einstellung von Massentransfer und Grenzflächeneigenschaften durch Anwendung von äußeren Stimuli wie Temperatur, pH-Wert, Ionenstärke, Licht sowie elektrische und magnetische Felder<sup>[1]</sup>. Dünne Hydrogelschichten von stimuli-responsiven Polymeren sind dabei die Bausteine, mit denen die Membranen zusammengebracht werden müssen<sup>[66]</sup>. Induzierte Konformationsänderungen dieser stimuli-responsiven Polymere, die auf einer mikroskopischen Skala auf der Oberfläche von Membranen stattfinden, verstärken sich und führen zu einer Änderung von makroskopischen Membraneigenschaften, wie z.B. der Benetzbarkeit oder der Permeabilität bzw. Selektivität. Dieser Abschnitt soll sich auf poröse Membranen beschränken, deren Oberfläche mit stimuli-responsiven Polymeren funktionalisiert

wurde. Im folgenden Abschnitt werden Beispiele für die Synthese von stimuli-responsiven Membranen präsentiert, vor allem mit Fokus auf den schaltbaren Massentransfer von Wasser, Molekülen oder Kolloiden.

### 2.3.2.2 Beispiele

#### *pH-responsive Membranen*

Eine pH-schaltbare Membran wurde durch Photografting von 4-Vinylpyridin auf PET-Kernspurmembranen mit Porendurchmessern von 200 und 400 nm von Yang et al. hergestellt<sup>[67]</sup>. Dabei befand sich das Polymer Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) auf der Membranoberfläche und nicht innerhalb der Poren. Im neutralen pH-Bereich waren die Membranen in einem geöffneten Zustand und die Permeabilität glich der der unfunktionalisierten Membran. Erst bei Absenken des pH-Wertes auf 2-4 kam es zu einer starken Reduktion der Permeabilität durch Strecken der Polymerketten in das Poreninnere. Nur unter Diffusionsbedingungen konnte ein Rückhalt von Riboflavin und BSA gemessen werden. Bei einem hohen Funktionalisierungsgrad wurde BSA vollständig zurückgehalten, während Riboflavin die Membran passieren konnte. Die Autoren diskutierten, dass die Polymerketten bei den angewendeten Filtrationsdrücken an die Porenwände gedrückt wurden und daher weder BSA noch Riboflavin zurückgehalten wurde.

Nunes et al. stellten anisotrope Membranen mit monodispersen, pH-schaltbaren Nanokanälen durch die Selbstorganisation von Metallionen/Blockcopolymer-Komplexen in Verbindung mit einem NIPS-Prozess her<sup>[68]</sup>. Zu diesem Zweck wurden PS-*b*-P4VP-Blockcopolymere verwendet. Polyethylenglykole (PEG) mit Molekulargewichten zwischen 1500 und 35 000 g/mol wurden bei pH 2 und 7 durch die Membran gefiltert. Bei pH 7 lag der Cut-off der Membran oberhalb des verwendeten Molekulargewichtsbereiches, aber durch Senkung des pH-Wertes auf 2 wurde die Membran selektiv und hielt 90 % des PEG mit einem Molekulargewicht von ca. 6000 g/mol zurück.

#### *Thermoresponsive Membranen*

Temperaturschaltbare Polycarbonat (PC)-Kernspurmembranen mit Porendurchmessern zwischen 80 und 200 nm wurden von Lokuge et al. hergestellt, indem eine dünne Goldschicht von etwa 50 nm durch thermische Bedampfung auf die äußere Membranoberfläche aufgetragen wurde und anschließend PNIPAAm-Bürsten mit Hilfe

eines Disulfid-Initiators via SI-ATRP mit trockenen Schichtdicken zwischen 10 und 30 nm aufgetragen wurden<sup>[13]</sup>. Fluoreszenz-markierte Fluorescein-isothiocyanat (FITC) Dextrane zwischen 4.4 und 280 kDa wurden durch die Membranen mit verschiedenen PNIPAAm-Schichtdicken filtriert und es konnte oberhalb der LCST des PNIPAAm eine größere Transportrate festgestellt werden als unterhalb der LCST.

Vertommen et al. bedeckten die Oberfläche von PET-Kernspurmembranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm durch Photografting mit einer PNIPAAm-Hydrogelschicht, die die Permeabilität des Proteins BSA als Funktion der Temperatur kontrollieren konnte<sup>[2]</sup>. Oberhalb der LCST wurde generell eine hohe BSA-Permeation und unterhalb der LCST in Abhängigkeit von der Hydrogelschichtdicke eine limitierte oder keine Permeation beobachtet.

2009 konnten Li et al. die erfolgreiche Funktionalisierung von porösen Aluminiumoxid-Membranen (AAO) mit einer Porengröße von 200 nm mit PNIPAAm zeigen<sup>[12]</sup>. Die Initiatorgruppen wurden in einer Sequenz aus Silanisierung und Acylierung eingeführt. In Diffusionsexperimenten konnte die Permeation von Vitamin B-12 in Abhängigkeit von der Temperatur reguliert werden.

### *Elektrolyt-responsive Membranen*

Zhao et al. funktionalisierten regenerierte Cellulose-Membranen mit Poren im Mikrofiltrationsbereich mit dem zwitterionischen 2-(N-3-sulfopropyl-N,N-dimethyl ammonium)ethylmethacrylat via SI-ATRP<sup>[69]</sup>. Die Filtrationen wurden mit BSA und mit Polystyrol (PS)-Nanopartikeln mit 36 und 60 nm Durchmesser bei verschiedenen Natriumchlorid-Konzentrationen durchgeführt. Unabhängig von der Natriumchlorid-Konzentration wurde nahezu kein BSA-Rückhalt festgestellt. Im Gegensatz dazu stieg der PS-Nanopartikel-Rückhalt mit steigender Natriumchlorid-Konzentration (ca. 25 % Rückhalt ohne Salz und ca. 85 % Rückhalt mit 0.1 mol/L Natriumchlorid für die 36 nm Polystyrol-Nanopartikel). Filtrationen mit BSA/PS-Nanopartikel-Mischungen wurden nicht durchgeführt, die Autoren wiesen aber darauf hin, dass eine Trennung in Mischungsfiltrationen vermutlich möglich sei. Eine andere Gruppe verwendete zwitterionische Membranen, die mittels eines NIPS-Prozesses von Polyacrylonitril-basierten zwitterionischen Copolymeren hergestellt wurden<sup>[70]</sup>. Die Permeation von BSA und Lysozym konnte unter Diffusionsbedingungen an- und ausgeschaltet werden, indem die Natriumchlorid-Konzentrationen von 0.01 auf 0.1 mol/L und umgekehrt geändert wurden.

## Grundlagen

Eine thermoresponsive Ultrafiltrationsmembran mit einer anderen Struktur wurde durch kontrollierte Porenfüllung von PET-Kernspurmembranen mit größeren Poren (zwischen 0.5 und 5  $\mu\text{m}$ ) mit PNIPAAm-Hydrogelen dargestellt. Unterhalb der LCST wurden durch PEG-Filtrationen Eigenschaften einer Ultrafiltrationsmembran festgestellt, während die Membran oberhalb der LCST ihre molekulare Größenselektivität aufgrund der Phasenseparation des Hydrogelnetzwerks vollständig verlor<sup>[7]</sup>.

### *Dual-responsive Systeme*

Aus Polystyrol-*b*-Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PS-*b*-PDMAEMA)<sup>[17]</sup> wurden asymmetrische Membranen in einem NIPS-Prozess hergestellt. Die asymmetrische Struktur bestand aus einer dünnen selektiven Schicht, mit Poren kleiner als 100 nm, und einer makroporösen Stützschiicht. Polystyrol fungierte in der Struktur als Matrix, während die PDMAEMA-Blöcke pH- und thermoresponsives Verhalten zeigten. Wasserflusseexperimente zeigten, dass die Membran auf Änderungen von pH-Wert und Temperatur reagiert, wobei der höchste Wasserfluss bei pH 10 und 65 °C gemessen wurde. Bei einer Temperatur von 25 °C konnte für die Filtration von Silica-Nanopartikeln zudem gezeigt werden, dass der Cut-off der Membran von kleiner als 15 nm bei pH 2 auf größer als 25 nm bei pH 10 geschaltet werden konnte.

Dual-responsive Mikrokapseln, mit einer porösen superparamagnetischen Membran und linearen thermoresponsiven PNIPAAm-Ketten innerhalb der Membranporen konnten erstmals von Yang et al. dargestellt werden<sup>[71]</sup>. Zunächst wurden Ölsäure-funktionalisierte Magnetit-Nanopartikel in einer Polyamid-Mikrokapselmembran durch Grenzflächenpolymerisation eingebettet und anschließend in einem zweiten Schritt die PNIPAAm-Ketten durch Plasmapolymersation in die Poren der Mikrokapselmembran eingebracht. Die Mikrokapseln zeigten einerseits signifikante superparamagnetische Eigenschaften und andererseits eine durch die PNIPAAm-Ketten bedingte, temperaturgesteuerte Freisetzung von Vitamin B-12.

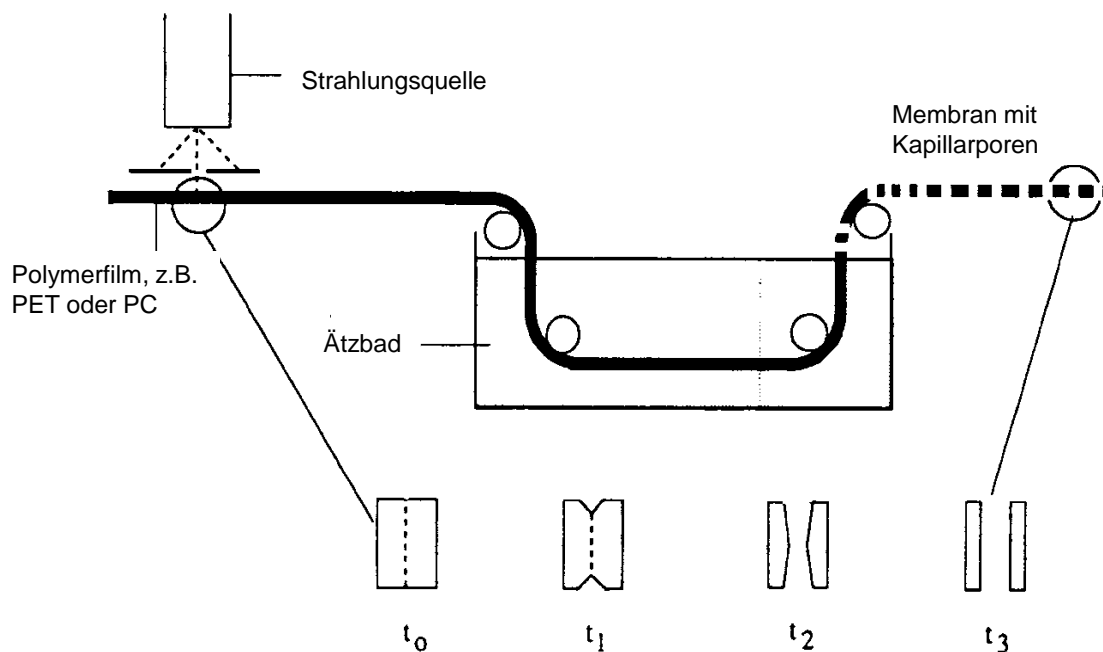
### 2.3.3 Herstellung von Kernspurmembranen

Isotrope Membranen mit einer zylindrischen Porenstruktur und einer engen Porengrößenverteilung werden mit dem Kernspurverfahren hergestellt (vgl. Abb. 2.9). Filme aus den Polymeren PET oder PC werden mit hochenergetischen Ionen beschossen, wobei die Polymermatrix beschädigt wird. Entlang der Bahn des Ions bildet sich ein Plasmaschlauch aus, wobei chemische Bindungen gebrochen werden.



## Grundlagen

Die bestrahlten Bereiche werden während eines Ätzprozesses aus der Polymerfolie gelöst, so dass gerade Kapillaren mit nahezu gleichen Durchmessern erhalten werden. Mit diesem Verfahren können Porengrößen von  $0.02 - 10 \mu\text{m}$  erhalten werden. Die Porosität der Membran wird durch die Bestrahlungszeit eingestellt, während der Porendurchmesser durch die Ätzzeit im Säure- oder Laugenbad bestimmt wird. Die Oberflächenporosität ist bei diesem Verfahren mit maximal 10 % relativ niedrig. Typische Energien für die schweren Ionen liegen um 1 MeV, so dass Filme mit einer Dicke von bis zu  $20 \mu\text{m}$  vollständig durchdrungen werden. Durch eine Erhöhung der Energie lassen sich auch dickere Filme mit dem Kernspurverfahren bearbeiten<sup>[44,72]</sup>.



**Abb. 2.9:** Schema zum Herstellungsverfahren von Kernspurmembranen aus dünnen Polymerfilmen. Die Bilder zu den Zeitpunkten  $t_0 - t_3$  zeigen die Porenstruktur in Abhängigkeit von der Ätzzeit. Adaptiert aus: [44].

### 2.3.4 Herstellung von Aluminiumoxid-Membranen

Keramische Membranen haben gegenüber polymeren Membranen den Vorteil, dass sie chemisch inert und bei hohen Temperaturen stabil sind, was sie für Anwendungen in der Ernährungsindustrie, Biotechnologie oder im medizinischen Bereich befähigt, bei denen die Membranen z.B. dampfsterilisiert werden<sup>[45]</sup>. Allerdings ist die Bruchfestigkeit dieser Membranen limitiert. Aluminiumoxid-Membranen werden durch anodische Oxidation von Aluminium in saurer Elektrolyt-Lösung hergestellt<sup>[73]</sup>, wobei hochgeordnete nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen mit einem weiter entwickelten Verfahren hergestellt werden. 1995 wurde von Masuda et al. ein Prozess zur

## Grundlagen

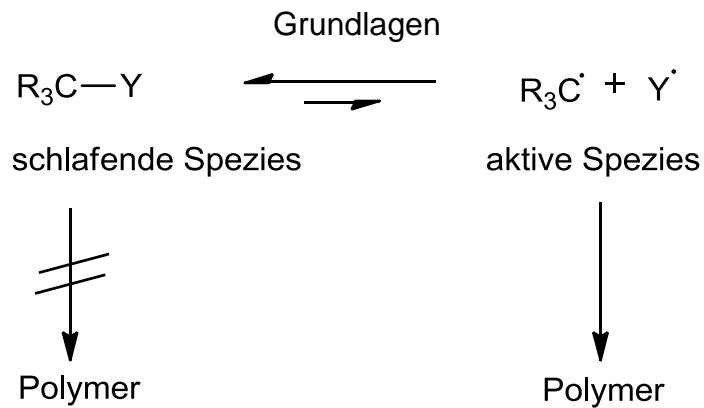
Herstellung von monodispersen Poren in hexagonaler Anordnung beschrieben, der auf Selbstorganisation basiert<sup>[74]</sup>. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht im langsamen Wachstum der Oxidschicht über mehrere Tage und den sehr engen Prozessbedingungen, die eine selbstorganisierte Bildung der Membran erlauben (MA-Prozess, „mild anodization“). Lee et al. stellten 2006 eine Weiterentwicklung des sogenannten HA-Prozesses („Hard anodization“) vor, der es erlaubte hochgeordnete Porensysteme mit extrem hohen Aspektverhältnissen ( $> 1000$ ) herzustellen<sup>[75]</sup>. Dieses Verfahren ist Grundlage der nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen und wird heute im Gegensatz zum MA-Prozess auch industriell eingesetzt.

### 2.4 Oberflächen-initiierte Atomtransferradikalpolymerisation

#### 2.4.1 Definition einer lebenden/kontrollierten Polymerisation

Nach der Definition von M. Szwarc ist eine ideal lebende Polymerisation als Kettenreaktion ohne Kettenabbruch- und Kettenübertragungsreaktionen zu verstehen<sup>[76]</sup>. Sie ist durch einen gleichzeitigen Start und durch gleichmäßiges Wachstum aller Ketten gekennzeichnet, was zu einer engen Molekulargewichtsverteilung mit Polydispersitäten (PDI) von nur wenig über 1 führt. Zudem erfolgt eine lineare Zunahme des mittleren Polymerisationsgrades mit dem Umsatz<sup>[77]</sup>. Die Kettenenden sind nach Verbrauch des Monomers noch immer aktiv („lebend“) und die Polymerisation startet erneut, wenn neues Monomer zugegeben wird. So konnte M. Szwarc im Jahr 1956 mit einer lebenden anionischen Polymerisation Blockcopolymere aus Styrol und Isopren mit Hilfe eines Naphtalin/Natrium Katalysatorkomplexes herstellen<sup>[78]</sup>. Eine lebende Polymerisation bietet insgesamt eine vollständige Kontrolle über die Kettenlänge und die Polymerstruktur. Im nächsten Abschnitt soll der Fokus ausschließlich auf die lebenden radikalischen Polymerisationen gelegt werden.

Der Nachteil einer konventionellen radikalischen Polymerisation ist die fehlende Kontrolle über Kettenlänge, Molekulargewichte und Polymerstruktur. So ist es mit einer konventionellen radikalischen Polymerisation schwierig, Blockcopolymere mit definierten Architekturen (Diblock-, Triblock-, Multiblockstruktur, sternförmige Blockstruktur) herzustellen. Dies liegt vor allem an den diffusionskontrollierten Terminationsreaktionen der wachsenden Radikalketten. Die typische Lebensdauer einer aktiv wachsenden Kette ist mit 1 s sehr kurz. In dieser Zeit werden ungefähr 1000 Monomereinheiten addiert, so dass es praktisch nicht möglich ist, in dieser Zeit ein anderes Monomer hinzuzufügen um ein Blockcopolymer zu bilden<sup>[79]</sup>.

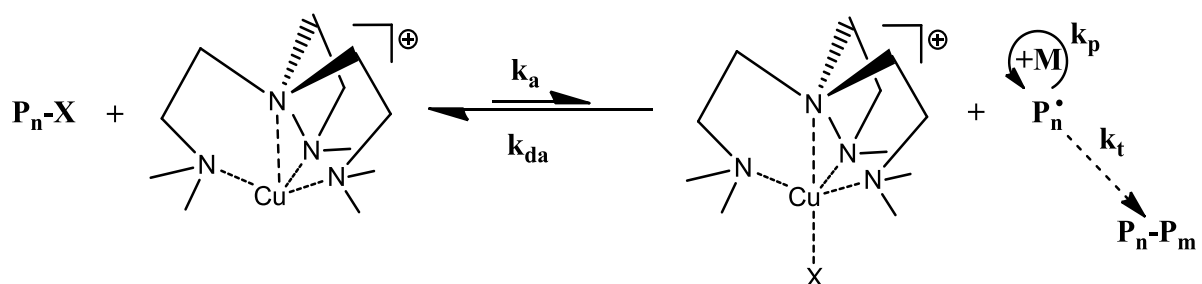


**Abb. 2.10:** Prinzip der lebenden/kontrollierten Polymerisation. Eine aktive Spezies steht im permanenten Gleichgewicht mit einer schlafenden Spezies.

Das Prinzip der lebenden/kontrollierten Polymerisation zeigt Abb. 2.10, wobei ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer aktiven Spezies und einer schlafenden Spezies vorliegt. Das Gleichgewicht liegt dabei stark auf der Seite der schlafenden Spezies, was zu einer niedrigen Radikalkonzentration führt. Die Radikale sind dabei persistent, d.h. sie rekombinieren nicht, so dass Terminationsreaktionen unterdrückt werden. Dieser Effekt wird auch als „persistent radical effect“ (PRE) bezeichnet<sup>[80]</sup>. Die Initiator-Komponente Y ist dabei für das Gleichgewicht verantwortlich, da sie den Ablauf der Polymerisation kontrolliert. Sie wird auch als Iniferter (initiator transfer agent terminator) bezeichnet. Da die Abbruchreaktionen nicht vollständig unterdrückt werden können, wird von einer kontrollierten radikalischen Polymerisation gesprochen<sup>[77]</sup>.

#### 2.4.2 Mechanismus der oberflächen-initiierten Atomtransferradikalpolymerisation

Bei der ATRP wird ein Katalysator in Form eines Übergangsmetallkomplexes benötigt. Abb. 2.11 zeigt zwar das allgemeine Prinzip der ATRP, es ist jedoch für eine SI-ATRP gleich.



**Abb. 2.11:** Mechanismus der ATRP. Abkürzungen:  $\text{P}_n\text{-X}$  = Initiator (bei der SI-ATRP oberflächengebunden),  $k_a$  = Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion,  $k_{da}$  = Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierungsreaktion,  $\text{P}_n^\cdot$  = aktives Radikal,  $k_p$  = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion,  $k_t$  = Geschwindigkeitskonstante der Terminationsreaktion,  $\text{P}_n\text{-P}_m$  = Produkt einer Terminationsreaktion, M = Monomereinheit.

Grundlage des Mechanismus ist das reversible Gleichgewicht zwischen der schlafenden und der aktiven Spezies (vgl. Abb. 2.10). Die Radikale (die aktive Spezies)

## Grundlagen

werden durch einen reversiblen Redoxprozess gebildet, der durch den Kupfer(I)/Liganden (hier Me<sub>6</sub>TREN)-Komplex (Aktivator) katalysiert wird. Der Komplex geht eine Oxidation ein, welche durch die Abstraktion eines Halogenatoms (z.B. Brom oder Chlor) begleitet wird und zur Bildung eines Kupfer(II)-Komplexes (Deaktivator) führt. Dieser Prozess bewirkt eine homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Initiators P<sub>n</sub>-X (schlafende Spezies). Seine Geschwindigkeit ist durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  gegeben. Die Koordinationszahl des Kupferkomplexes wird durch Anbindung des Halogens von vier (tetraedisch) auf fünf (trigonal-bipyramidal) erhöht. Das Polymer wächst durch Addition von Monomereinheiten an das Makroradikal mit einer Geschwindigkeit, die durch die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion  $k_p$  bestimmt wird. Auch bei der ATRP kommt es zu Terminationsreaktionen durch Rekombination der Radikale oder Disproportionierung. Sie werden aber durch den PRE weitestgehend unterdrückt (vgl. Abschnitt 2.4.1), da die Radikale in der Regel persistent sind und damit im idealen Fall nicht rekombinieren sollten. Die Deaktivierung der aktiven Spezies ist durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_{da}$  bestimmt. Das Gleichgewicht befindet sich stark auf der linken Seite, das heißt es gilt  $k_a \ll k_{da}$  und da für die Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP} = k_a/k_{da}$  gilt ist  $K_{ATRP} \ll 1$ . Als Katalysator der ATRP werden überwiegend Kupferkomplexe eingesetzt, da sie sich als effizienter als z.B. Eisen-, Nickel-, Ruthenium-, Rhodium- oder Palladiumkomplexe erwiesen haben. Zudem hat Kupfer den Vorteil, dass es gut verfügbar und relativ billig ist<sup>[81]</sup>.

Für die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP gilt allgemein die folgende Formel:

$$R_p = k_p[M] \times K_{ATRP} \times [RX] \times \frac{[Mt^n/L]}{[XMt^{n+1}/L]} \quad (10)$$

Dabei ist  $R_p$  die Polymerisationsgeschwindigkeit,  $K_{ATRP}$  die Gleichgewichtskonstante,  $[RX]$  die Konzentration des Initiators,  $[Mt^n/L]$  die Konzentration des Aktivatorkomplexes (Mt = Metallatom, n = Ladung, L = Ligand) und  $[XMt^{n+1}/L]$  die Konzentration des Deaktivatorkomplexes (Mt = Metallatom, n = Ladung, L = Ligand, X = Halogen). Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist demnach proportional zur Geschwindigkeitskonstante  $k_p$ , der Monomerkonzentration  $[M]$ , der Gleichgewichtskonstante  $K_{ATRP}$ , der Initiatorkonzentration und dem Verhältnis des Aktivators zum Deaktivator. Dieses Verhältnis ist für die Kontrolle der Polymerisation wichtig. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist umso niedriger, je kleiner das Verhältnis  $[Mt^n/L]/[XMt^{n+1}/L]$  ist. Bezogen auf ein System mit Kupferkatalysator bedeutet dies, dass

## Grundlagen

über das Kupfer(I)/Kupfer(II)-Verhältnis Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit genommen werden kann.

Weitere ausführliche Informationen zur ATRP bzw. SI-ATRP und z.B. den Einfluss von strukturellen Parametern finden sich in den veröffentlichten Reviews<sup>[33,81-84]</sup>.

## 2.5 Spezielle Methoden

### 2.5.1 Grundlagen der Partikelgrößenbestimmung

#### 2.5.1.1 Dynamische Lichtstreuung

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) lassen sich die hydrodynamischen Durchmesser von Kolloiden bestimmen. Das Messprinzip basiert darauf, dass die Kolloide in einer Dispersion zeitabhängige Fluktuationen in der Intensität des gestreuten Lichtes zeigen, die durch die Brown'sche Bewegung erzeugt werden. Der Grund dafür liegt in sich ändernden Interferenzmustern (destruktive und konstruktive Interferenz), da sich die Position der Partikel ebenfalls ständig ändert. Die Ergebnisse der Lichtstreuungsexperimente werden mit einer sogenannten Autokorrelationsfunktion beschrieben, die für monomodale Systeme einen einfachen exponentiellen Verlauf beschreibt. Polydisperse Systeme dagegen zeigen Abweichungen von diesem idealen Verlauf, sie lassen sich dann nicht mehr durch einfache Exponentialfunktionen darstellen, sondern vielmehr durch Überlagerungen von so vielen Exponentialfunktionen, wie es Teilchengrößen gibt. Aus diesem Fit lässt sich dann der Polydispersitätsindex (PDI) bestimmen, der ein Maß für die Breite der Größenverteilung darstellt. Ein PDI von 0 steht für eine streng monomodale Verteilung, ein Wert zwischen 0 und 0.3 steht für eine monomodale Verteilung und bei einem Wert von größer als 0.5 wird von einem polydispersen System ausgegangen<sup>[85]</sup>. Liegen sphärische Partikel vor, dann kann der hydrodynamische Porendurchmesser mittels Stokes-Einstein-Gleichung berechnet werden<sup>[86]</sup>:

$$D = \frac{k \times T}{6 \times \pi \times \eta \times r_H} \quad (11)$$

$D$  ist der Diffusionskoeffizient,  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $\eta$  die Viskosität und  $r_H$  der hydrodynamische Radius.

### 2.5.1.2 Analytische Scheibenzentrifuge

Die Messgrundlage der analytischen Scheibenzentrifuge ist die Sedimentationsgeschwindigkeit der Partikel. Die Geschwindigkeit der Sedimentation hängt dabei von der Größe der Partikel, der Viskosität der Flüssigkeit, der Dichtedifferenz zwischen Partikeln und der Flüssigkeit und der Stärke der Zentrifugalkraft ab.

Um eine Probe zu untersuchen wird sie in die Mitte einer mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit rotierenden Scheibe eingespritzt und die Partikel trennen sich aufgrund ihres unterschiedlichen Gewichtes. Die Detektion der Partikel am Rand der Scheibe erfolgt dann durch die Absorption eines Laserstrahls, so dass die Sedimentationszeit ermittelt werden kann. Dabei wird die Analyse in einem Saccharose/Wasser-Dichtegradienten durchgeführt, um eine gleichzeitige Sedimentation aller Partikel zu verhindern. Die Dispersion verhält sich beim Einspritzen in eine Flüssigkeit wie eine homogene Flüssigkeit mit höherer Dichte und die Sedimentation wird nur stabil sein, wenn die scheinbare Dichte der Flüssigkeit kontinuierlich bis zum Rand der Scheibe steigt<sup>[87]</sup>.

Aus den Messergebnissen können die Durchmesser der Partikel berechnet werden<sup>[87]</sup>:

$$d = \frac{\sqrt{\frac{18 \times \eta \times \ln \left( \frac{R_f}{R_0} \right)}{(\rho_p - \rho_f) \times \omega^2}}}{\sqrt{t}} \quad (12)$$

$d$  ist der Partikeldurchmesser,  $\eta$  die dynamische Viskosität der Flüssigkeit,  $R_f$  ist der Scheibenradius am Detektor,  $R_0$  der Scheibenradius am Probeneinlass,  $\rho_p$  die Dichte der Partikel,  $\rho_f$  die Dichte der Flüssigkeit,  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe und  $t$  ist der Zeitpunkt an dem ein Partikel den Laserstrahl am Detektor passiert.

### 2.5.2 Spektroskopische Ellipsometrie

Die Ellipsometrie basiert auf der Messung der Polarisationsänderung eines Lichtstrahls nach Reflektion an einer ebenen Oberfläche. Durch Kontrolle der Lichtquelle und der optischen Bauteile ist die Polarisation des einfallenden Lichtstrahls definiert. Die Polarisation des von einer Oberfläche reflektierten Lichts wird von einem Polarisator in Kombination mit einem Detektor bestimmt. Dabei können die erhaltenen ellipsometrischen Daten in Form eines Amplitudenverhältnisses  $r_{\text{parallel}}/r_{\text{senkrecht}}$  und einer Phasendifferenz  $\Delta_{\text{Phase}} = \delta_{\text{parallel}} - \delta_{\text{senkrecht}}$  ausgedrückt werden<sup>[88]</sup>:

## Grundlagen

$$\rho_E = \frac{r_{parallel}}{r_{senkrecht}} = \tan \Psi e^{i\Delta_{Phase}} \quad (13)$$

Die Gleichung wird als fundamentale Gleichung der Ellipsometrie bezeichnet und die aus dem Experiment erhaltene Größen  $\tan \Psi$  und  $\Delta_{Phase}$  als ellipsometrische Parameter  $\rho_E$ . Ist der Einfallswinkel bekannt, lassen sich aus ihnen die optischen Konstanten (Brechungsindex  $n$  und Absorptionskoeffizient  $k_{abs}$ ) der reflektierenden Oberfläche bestimmen. Bei der Untersuchung von Mehrschichtsystemen muss ein optisches Modell zugrunde gelegt werden, in dem die optischen Konstanten auf iterativem Wege berechnet werden können. Die optischen Konstanten des Substrates können häufig aus der Literatur entnommen werden. Nachdem die optischen Konstanten des Schichtsystems bestimmt wurden, kann die Dicke der gewünschten Schicht mit Hilfe eines Modells berechnet werden.

### 3. Aufgabenstellung

Ziel ist die Funktionalisierung von PET-KSM, die nominale Porendurchmesser von 80 und 30 nm aufweisen. Als Funktionalpolymer dient PNIPAAm, welches der Membran thermoresponsive Eigenschaften verleihen soll. Die gleichmäßige Funktionalisierung von kleinen Poren im Ultrafiltrationsbereich stellt eine Herausforderung dar, da die Poren nicht von der zusätzlichen Polymerschicht verengt oder sogar blockiert werden sollen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden wird die SI-ATRP verwendet, um die Polymerschicht möglichst kontrolliert von der Membranoberfläche („grafting-from“) wachsen zu lassen. Dabei soll in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit die mittlere Porengröße der Membran gezielt eingestellt werden. Die funktionalisierten Membranen sollen im trockenen Zustand mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Permporometrie untersucht werden um die Gleichmäßigkeit der Funktionalisierung zu untersuchen. Wasserflussmessungen bei 23 und 45 °C sollen dann Informationen über die effektiven hydrodynamischen PNIPAAm-Schichtdicken in den Poren liefern, wobei diese über das Gesetz von Hagen-Poiseuille berechnet werden. Zusätzlich sollen dabei Informationen über das Quell- und temperaturabhängige Schaltverhalten der PNIPAAm-Schicht gesammelt werden. Desweiteren wird eine Variation der Initiatordichte auf der Membranoberfläche durchgeführt um den Einfluss der PNIPAAm-Pfropfdichte auf die Schaltbarkeit der Membranen zu evaluieren.

Nach Charakterisierung der funktionalisierten Membranen werden Nanopartikel und Proteine filtriert um die temperaturabhängigen Barriereigenschaften zu untersuchen. Es werden Silica- und Gold-Nanopartikel sowie BSA und Lysozym verwendet. Neben monomodal verteilten Nanopartikeln werden auch Mischungen von Nanopartikeln bzw. Proteinen verschiedener Größe getestet.

Das auf den PET-Membranen etablierte Polymerisationssystem wird dann auf ein anderes Membranmaterial übertragen. Zu diesem Zweck werden anorganische Aluminiumoxid-Membranen verwendet, die eine höhere Porosität als die PET-Membranen aufweisen. Letztlich sollten PNIPAAm-Schichten mittels SI-ATRP auf Silicium-Wafer aufgetragen werden, um Schichtdicken und Schalteffekte mittels Ellipsometrie zu bestimmen und mit den Daten, die auf den Membranen erhalten wurden, zu vergleichen.



### 3.1 Konzept

Die in dieser Arbeit verwendeten PET-Kernspurmembranen dienen als Modellsystem zur systematischen Untersuchung der Permeation von Nanopartikeln durch temperaturschaltbare Membranen. Generell sind PET-Membranen kommerziell verfügbar und preiswert, desweiteren weisen sie eine gute chemische Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dimethylformamid, Acetonitril, Ethanol und Methanol auf. Dies ist ein Vorteil gegenüber Kernspurmembranen aus PC, mit denen sich organische Syntheseschritte kaum durchführen lassen. PET weist zudem eine nur geringe Quellung in Wasser auf, so dass die Quellung des Basismaterials nicht den hydrodynamischen Porendurchmesser, der durch die gepfropfte Funktionalschicht bestimmt werden soll, beeinflusst.

Ein Merkmal der hier verwendeten Modellmembranen sind die isozylindrischen Kapillarporen, die eine enge Porengrößenverteilung aufweisen. Wird eine Pore als ein durch die Membran durchgehendes Rohr betrachtet, so lässt sich das Gesetz von Hagen-Poiseuille anwenden:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi \times r_p^4 \times \Delta P}{8 \times \eta \times x}$$

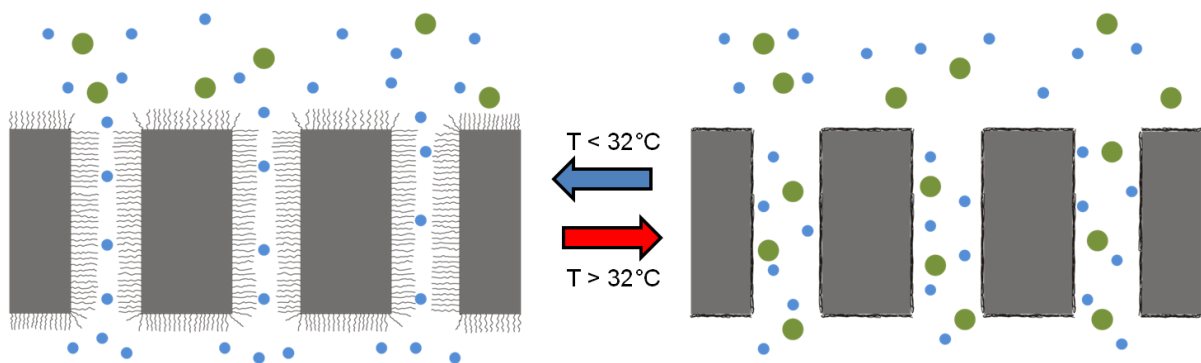
$\Delta V$  ist dabei das Volumen an Wasser, welches in einer Zeit  $\Delta t$  durch eine Pore fließt,  $r_p$  der Porenradius,  $\Delta P$  der angelegte Druck,  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit und  $x$  die Länge einer Pore. Durch die enge Porengrößenverteilung kann die Membran als eine Ansammlung von Rohren gleichen Durchmessers betrachtet werden, so dass die Gleichung für alle Poren der Membran anwendbar ist (vgl. Abschnitt 4.2.5). Voraussetzung ist, dass die Strömung durch die Poren laminar erfolgt.

Das thermoresponsive Polymer PNIPAAm soll mit einheitlicher Kettenlängenverteilung mittels SI-ATRP auf die gesamte Oberfläche der Membran gepfropft werden. Im gequollenen Zustand sollten die PNIPAAm-Ketten den effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser der Membranporen verringern, so dass es zu einer Verringerung des Wasserflusses im Vergleich zur Basismembran kommt. Oberhalb der LCST kollabieren die PNIPAAm-Ketten und es sollte ein effektiver hydrodynamischer Porendurchmesser erhalten werden, der signifikant kleiner als der im gequollenen Zustand ist (vgl. Abb. 3.1). Wie die Gleichung oben zeigt, können dann aus der Messung des Wasserflusses konkrete Werte für die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser berechnet werden.

## Aufgabenstellung

Für eine uneingeschränkte Anwendbarkeit des Gesetzes von Hagen-Poiseuille nach der Funktionalisierung der Porenoberfläche müssen aber die folgenden drei Bedingungen gegeben sein: 1) Alle Membranporen werden gleichmäßig funktionalisiert, d.h. dass die Porendichte nach der Funktionalisierung im Vergleich zur Basismembran gleich bleibt. 2) Es kommt während der Funktionalisierung nicht zur Ausbildung einer dickeren PNIPAAm-Schicht auf der äußeren Membranoberfläche, die einen zusätzlichen hydraulischen Widerstand einführen würde. 3) Die auf die Membranoberfläche gepfropfte PNIPAAm-Schicht ist nicht durchlässig für konvektiven Wasserfluss.

Die erste Bedingung wird in dieser Arbeit mittels Permporometrie und REM überprüft. Eine REM-Analyse wird auch für die indirekte Überprüfung der zweiten Bedingung herangezogen. Zudem geben auch die temperaturabhängigen Schalteffekte indirekt einen Hinweis darauf, ob eine zusätzliche Oberflächenschicht auf die Membran gepfropft wurde oder nicht. Die letzte Bedingung ist experimentell schwierig zu überprüfen, allerdings sollte die Filtration von Nanopartikeln Aufschluss darüber geben wie realitätsnah die berechneten Durchmesser sind.



**Abb. 3.1:** Temperaturschaltbare PNIPAAm-Ketten auf der Oberfläche steuern die Größenselektivität der Membran.

Werden schaltbare Membranporen im Ultrafiltrationsbereich erhalten, so ließe sich die Größenselektivität der Membran als Funktion der Temperatur steuern (vgl. Abb. 3.1). Zu diesem Zweck werden Nanopartikel in verschiedenen Größen verwendet. Wichtig ist, dass die Nanopartikel im idealen Fall keine attraktive Wechselwirkung mit der Membranoberfläche zeigen, d.h. die gepfropften PNIPAAm-Ketten sollten gegenüber den Partikeln „inert“ sein und umgekehrt, da es ansonsten zu einer negativen Beeinflussung der Membranleistung kommen kann. Diese potentiellen Wechselwirkungen sind ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen in dieser Arbeit.

### 4. Experimenteller Teil

#### 4.1 Synthese

##### 4.1.1 Polymeranalogue Funktionalisierungen der PET Membranen

Die PET Membranen mit den nominalen Porendurchmessern von 0.08 und 0.03  $\mu\text{m}$  (RoTrac<sup>®</sup> Kapillarporenmembran, DIN-A4 Bögen, hydrophil, Oxyphen AG, Lachen, Schweiz) wurden in Rechtecke je 133 cm<sup>2</sup> und 90 cm<sup>2</sup> geschnitten und für eine Stunde in Methanol gewaschen. Um die Membranen nicht zu beschädigen wurden sie ausschließlich mit zwei Flachkunststoffpinzetten aus PTFE gegriffen. Anschließend wurden sie für eine Stunde bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet. Die hier beschriebene Vorfunktionalisierung der Membranen basiert auf etablierten Versuchsvorschriften<sup>[4,89]</sup>.

##### 4.1.1.1 Oxidative Hydrolyse

500 mL der Lösung zur oxidativen Hydrolyse bestanden aus 25 g Kaliumpermanganat (0.375 mol/L), 18.4 g einer 98%igen Schwefelsäure und Reinstwasser (MilliQ2-System, 18.2 M $\Omega$  Widerstand, Millipore, Deutschland). Die Lösung wurde in eine Petrischale mit 180 mm Durchmesser gegeben und die Membranen wurden für drei Stunden darin eingelegt und mit Hilfe eines Horizontalschüttlers (40 rpm, Promax 2020, Heidolph, Schwabach) leicht bewegt. Die Petrischale wurde mit einem Glasdeckel verschlossen und mit Parafilm versiegelt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Lösung abgegossen und die Membranbögen dreimal mit je 200 mL einer Salzsäure-Lösung (6 mol/L) gewaschen, um den sich gebildeten Braunstein zu entfernen. Anschließend wurden sie dreimal mit je 200 mL Reinstwasser und dann zweimal mit je 200 mL Methanol gewaschen. Die Membranbögen wurden auf Zellstoff abgetrocknet und dann für eine Stunde bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet.

##### 4.1.1.2 Aktivierung der Carboxylgruppen und Umsetzung mit Ethanolamin

Zur Aktivierung der Carboxylgruppen wurden die Membranen für eine Stunde in 400 mL einer Lösung aus 6.12 g *N*-Hydroxybenzotriazol (100 mmol/L) und 3115  $\mu\text{L}$  *N,N*-Diisopropylcarbodiimid (50 mmol/L) in DMF gelegt. Die Membranen wurden danach in DMF gewaschen und anschließend in eine 400 mL Lösung aus 12 mL Ethanolamin (0.5 mol/L) in DMF überführt und dort für drei Stunden auf einem Horizontalschüttler bewegt. Die Bögen wurden dann zuerst wieder in DMF gewaschen bevor sie mit

## Experimenteller Teil

Methanol gewaschen, auf Zellstoff abgetrocknet und in den Trockenschrank gegeben wurden (eine Stunde bei 55 °C).

### 4.1.1.3 Initiatorimmobilisierung und Einstellen der Initiatordichte auf den Membranoberflächen

#### *Allgemeines Vorgehen:*

Acetonitril wurde über Borsäureanhydrid für zwei Stunden bei 85 °C unter Rückfluss getrocknet und nach dem Abkühlen frisch weiterverwendet. 4-Dimethylaminopyridin wurde in einem 100 mL Einhalskolben eingewogen und das trockene Lösungsmittel hinzugegeben. Unter Rühren erfolgten die Zugabe von Triethylamin und anschließend die entsprechenden Mengen an  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid und Propionylbromid. Wurden beide Spezies gemischt, wurde das Propionylbromid zuerst hinzugegeben. Die Lösung wurde zu den Membranbögen, die sich in Petrischalen befanden, gegeben und mit Glasdeckel und Parafilm verschlossen. Die Membranen wurden für zwei Stunden mit der Reaktionslösung auf dem Horizontalschüttler bewegt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung abgegossen und die Membranen zunächst mit 200 mL Acetonitril und dann zweimal mit je 200 mL Methanol gewaschen. Anschließend wurden sie auf Zellstoff abgetrocknet und dann bei 55 °C im Trockenschrank für eine Stunde getrocknet.

#### *Zusammensetzung der verwendeten Lösungen:*

Die Initiatordichte auf der Membranoberfläche wurde durch das Verhältnis des „ATRP aktiven“  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid zum „nicht ATRP aktiven“ Propionylbromid gesteuert. Die höchste Initiatordichte wird bei alleiniger Verwendung von  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid erreicht. Eine „Verdünnung“ der Initiatordichte wurde durch Mischung mit Propionylbromid realisiert. Tab. 4.1 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen. Die Angaben 100 %, 50 % und 10 % Initiatordichte beziehen sich auf den Gehalt des „ATRP-aktiven“  $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid im Verhältnis zum gesamten Acylbromid-Gehalt. Die Gesamtacylbromidkonzentration betrug 100 mmol/L. Zu jeder Lösung wurde ein Überschuss an Triethylamin gegeben (1044  $\mu$ L, 150 mmol/L) sowie 4-Dimethylaminopyridin (39 mg, 6.4 mmol/L). Die Lösungen unterschieden sich in ihrer Farbe. Während die 100 %-Lösung gelb war, war die 50 %-Lösung rot und die 10 %-Lösung orange.

## Experimenteller Teil

**Tab. 4.1:** Zusammensetzungen der Lösungen für die Initiatorimmobilisierung. Die Angaben beziehen sich auf 100 mL der Lösung.  $\alpha$ -Br =  $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid, PrBr = Propionylbromid.

$\alpha$ -Br Gehalt [%]	Molares Verhältnis $\alpha$ -Br : PrBr	$V_{\alpha\text{-Br}}$ [ $\mu$ L]	$c_{\alpha\text{-Br}}$ [mmol/L]	$V_{\text{PrBr}}$ [ $\mu$ L]	$c_{\text{PrBr}}$ [mmol/L]
100	1:0	618	100	0	0
50	1:1	309	50	227	50
10	1:10	62	10	410	90

### 4.1.1.4 Primärfunktionalisierungen der PET80-Membranen

#### „Aminierung“ der PET80 Membranoberfläche

Nach oxidativer Hydrolyse und Aktivierung der auf der Oberfläche befindlichen Carboxylgruppen (vgl. Abschnitte 4.1.1.1 und 4.1.1.2) wurden die Membranen zwei Mal mit DMF gewaschen und in eine Tetraethylenpentamin-Lösung (1 % in DMF) gegeben. Die Membranen wurden darin drei Stunden lang bewegt und danach einmal mit DMF und anschließend zwei Mal mit Methanol gewaschen. Im Anschluss wurden sie für eine Stunde im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet.

#### Umsetzung der aktivierten PET80 Membranoberfläche mit Diethylamin

Die Membranbögen wurden nach oxidativer Hydrolyse und Aktivierung der Carboxylgruppen zweimal mit DMF gewaschen und in eine Diethylamin-Lösung (1 % in DMF) überführt. Dort wurden sie für drei Stunden auf einem Horizontalschüttler bewegt und danach einmal mit DMF und zweimal mit Methanol gewaschen. Die Membranen wurden dann für eine Stunde im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet.

### 4.1.2 Vorfunktionalisierung der Aluminiumoxid-Membranen und Silicium-Wafer

Es wurden Silicium-Wafer (Si(100), Silicon Quest International), Aluminiumoxid-Membranen (0.2  $\mu$ m nominaler Porendurchmesser, 60  $\mu$ m Dicke, mit PP-Ring, Anopore, Whatman) und nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen (Smart Membranes GmbH, Halle) mit einem mittleren Porendurchmesser von 67 nm verwendet. Die Proben wurden im ersten Schritt silanisiert, um die Oberfläche mit Aminogruppen zu bedecken. Dazu wurden die Silicium-Wafer zunächst für fünf Minuten in Toluol eingelegt und im Ultraschallbad behandelt, dann mit Aceton und Ethanol gewaschen und danach im Stickstoffstrom getrocknet und weiterverwendet. Die Aluminiumoxid-Membranen wurden mit Ethanol gewaschen. Sowohl die Silicium-Wafer als auch die Aluminiumoxid-Membranen von Whatman wurden dann für 15 Minuten mit UV/O<sub>3</sub> gereinigt (Boekel UV-Clean, Modell 135500). Anschließend wurden die Proben in eine Lösung aus 3-

## Experimenteller Teil

Aminopropyltriethoxysilan (ATES, 1 % in trockenem Toluol) gegeben. Alle Proben wurden für 40 Minuten auf dem Horizontalschüttler bewegt und anschließend erst in Toluol und dann über Nacht in Ethanol gewaschen. Die Ethanol-Waschlösung wurde abgegossen und die Membranen wurden über Nacht im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet. Die Silicium-Wafer wurden nach dem Waschvorgang im Stickstoffstrom getrocknet. Für die Immobilisierung des Initiators wurde eine Lösung aus 40 mL trockenem Dichlormethan, 0.8 mL Triethylamin (0.14 mol/L) und 0.7 mL  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid (0.14 mol/L) hergestellt und die Proben darin für vier Stunden auf einem Horizontalschüttler bewegt. Die Proben wurden nach Ablauf der Reaktionszeit erst in Dichlormethan und dann in Ethanol gewaschen und getrocknet. Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in einem „Glovebag“ (AtmosBag, Sigma Aldrich) durchgeführt.

### 4.1.3 Funktionalisierung der Proben via oberflächen-initiierte ATRP

#### 4.1.3.1 Reinigung von *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm)

Das Monomer NIPAAm wurde vor der Verwendung aus *n*-Hexan umkristallisiert um das Stabilisierungsreagenz Hydrochinonmonomethylether (MEHQ, ~500 ppm) zu entfernen. Die benötigte Menge NIPAAm wurde in einem Becherglas eingewogen und dann *n*-Hexan zugefügt. Dabei wurden 12 mL *n*-Hexan pro 1 g NIPAAm benötigt. NIPAAm ist bei Raumtemperatur in *n*-Hexan unlöslich, daher wurde die Temperatur auf 42 °C erhöht. Bei dieser Temperatur ist NIPAAm vollständig gelöst. Die Lösung wurde langsam abgekühlt, wobei das NIPAAm wieder auskristallisierte. Danach wurde das Monomer über einen Büchnertrichter vom *n*-Hexan abfiltriert. Der beschriebene Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Anschließend wurde das Monomer für eine Stunde im Vakuum (Raumtemperatur, 7 mbar) getrocknet und dann im Kühlschrank (5 °C) gelagert. Der Kolben wurde vorher mit Argon befüllt. Um Lichteinwirkung zu vermeiden, wurde der Kolben mit Alufolie umwickelt. Bei einer NIPAAm-Einwaage von 90.3 g konnten nach der Umkristallisation 85.1 g gereinigtes NIPAAm erhalten werden (Ausbeute von 94 %).

#### 4.1.3.2 Herstellung und Reinigung von Me<sub>6</sub>TREN

Der für die SI-ATRP benötigte Ligand Me<sub>6</sub>TREN (Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin) wurde analog einer Literaturvorschrift synthetisiert<sup>[90]</sup>. Die klare Flüssigkeit wurde unter Argonatmosphäre in Dunkelheit aufbewahrt. Bei Anzeichen einer gelblichen Verfärbung

## Experimenteller Teil

wurde der Ligand destillativ aufgereinigt (7 mbar, Badtemperatur = 138 °C, Kopftemperatur = 111 °C).

### 4.1.3.3 Allgemeine Durchführung der SI-ATRP

Für die Polymerisation wurden aus den PET-Membranrechtecken mit einem Lochseisen Scheiben mit einem Durchmesser von 44 mm ausgestanzt. Sowohl die Aluminiumoxid-Membranen als auch die Silicium-Wafer konnten nach der Initiatorimmobilisierung einfach weiterverwendet werden. Das Rohgewicht jeder Membran wurde vor der SI-ATRP mit einer Analysenwaage bestimmt (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Proben wurden einzeln in je einem 100 mL 3-Halskolben mit Septum und gasdichtem Schraubverschluss gelegt. Dann wurden die Kolben an die hauseigene Syntheseapparatur (siehe 4.1.3.4) angeschlossen. Die Apparatur wurde erst mit Argon gespült und dann ein Vakuum hergestellt (7 mbar), um den Sauerstoff zu entfernen. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt. Die Reaktionslösung wurde in einem 100 mL 4-Halskolben mit Septum hergestellt. In einem typischen Experiment mit PET80-Membranen wurden 6.79 g NIPAAm, 6.7 mg Kupfer(II)chlorid und 206 µL Me<sub>6</sub>TREN in DMF gelöst um 60 mL Lösung (= 1 mol/L NIPAAm) zu erhalten. Nachdem die Lösung 30 Minuten mit Argon ausgegast wurde, wurden 49.5 mg Kupfer(I)chlorid unter starkem Rühren und Argonstrom zugefügt. Das typische molare Verhältnis ist [NIPAAm]:[Kupfer(I)chlorid]:[Kupfer(II)chlorid]:[Me<sub>6</sub>TREN] = [120]:[1]:[0.1]:[1.5]. In Anwesenheit von Me<sub>6</sub>TREN kommt es in DMF zu einer partiellen Disproportionierung von Kupfer(I) zu Kupfer(II) und Kupfer(0). Dies war an dem rostbraunen Kupferstaub zu erkennen, der sich gebildet hat. Als sich eine hellgrüne Lösung gebildet hatte, wurden 10 mL Reaktionslösung mit einer 50 mL gasdichten Injektionsspritze mit Silikonkolben (B.Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) aufgezogen und durch das Septum in den Kolben gegeben, in welchem sich die Probe befand. Für jede Probe wurde eine neue Spritze verwendet. Um die Polymerisation zu stoppen, wurde die ATRP-Lösung mit Hilfe einer Spritze durch das Septum entfernt. Die Probe verblieb dabei im Kolben. Dann wurde schnell 10 mL einer Lösung aus 250 mg Kupfer(II)bromid und 625 µL *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin in DMF in den 3-Halskolben eingespritzt und die Probe damit bedeckt. Die Schraubverschlüsse wurden geöffnet und die Proben wurden aus dem Kolben entfernt, um sie zu waschen. Dabei wurde die Proben zuerst in einer Lösung aus 625 µL *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin in DMF getaucht um Kupferspuren zu entfernen. Danach wurden die Proben zunächst eine Stunde in DMF und danach eine Stunde in Methanol auf einem Horizontalschüttler bewegt.

## Experimenteller Teil

Anschließend wurden die Membranen für eine Stunde im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet. Sie wurden dann erneut gewogen. Tab. 4.2 zeigt die Zusammensetzungen der verwendeten Lösungen für die SI-ATRP der jeweiligen Probentypen. Die beschriebene Prozedur war für jede Probenart identisch.

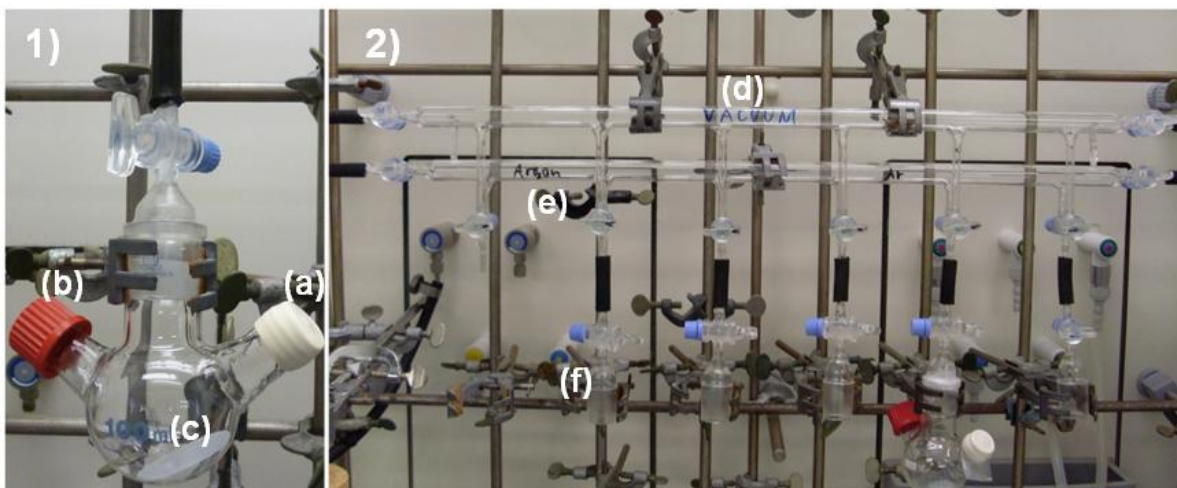
**Tab. 4.2:** Zusammensetzung der verwendeten Lösungen für die SI-ATRP der jeweiligen Probentypen. Die Angaben beziehen sich auf 50 mL Lösung.

Probentyp	Zusammensetzung	$C_{\text{NIPAAm}}$ [mol/L]	$m_{\text{NIPAAm}}$ [g]	$V_{\text{Ligand}}$ [μL]	$m_{\text{CuCl}}$ [mg]	$m_{\text{CuCl}_2}$ [mg]	Farbe
PET80-KSM und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Membranen	NIPAAm/CuCl/CuCl <sub>2</sub> / Me <sub>6</sub> TREN/DMF	1	5.66	172	41	5.6	Hell-grün
PET30-KSM	NIPAAm/CuCl/CuCl <sub>2</sub> / Me <sub>6</sub> TREN/DMF	0.5	2.83	86	20.5	2.8	Hell-grün
Si-Wafer	NIPAAm/CuCl/ Me <sub>6</sub> TREN/DMF	3	16.98	335	124		Oliv-grün

### 4.1.3.4 Syntheseapparatur

Abb. 4.1 zeigt die für die Funktionalisierung der Proben verwendete hauseigene Apparatur. Das Vakuum wurde durch eine Membranpumpe (Vacuubrand GmbH & Co. KG, Wertheim, Typ PC 511 NT) erzeugt und das Argon wurde durch die Hausleitung bezogen. Alle verwendeten Schläuche bestehen aus sauerstoffundurchlässigem Butylkautschuk (Saint-Gobain GmbH, Köln). Das Design der Apparatur mit einem Verteilerrechen erlaubt es mehrere Proben gleichzeitig zu funktionalisieren, wobei für jeden einzelnen angeschlossenen Kolben Argon und Vakuum unabhängig voneinander bezogen werden können.





**Abb. 4.1:** Aufbau der Apparatur für die SI-ATRP. Teilbild 1): SI-ATRP-Kolben zur Funktionalisierung der Proben. a) Septum, durch das die vorher vorbereitete Lösung in den Kolben gespritzt wird. b) Schraubverschluss c) Position der Probe (hier eine PET-Membran) im Kolben. Teilbild 2): Die Apparatur besteht aus einem Verteilerrechen, wobei eine Linie für Vakuum sorgt (d) und die andere Linie für Argon (e). Ein Verteilerrechen bietet bis zu sechs Kolben-Anschlüsse (f) für die SI-ATRP.

## 4.2 Charakterisierung der Membranen

### 4.2.1 Gravimetrie

Die Membranen wurden vor und nach jeder Polymerisation mit einer Analysenwaage (GENIUS, Sartorius AG, Göttingen) gewogen. Um Feuchtigkeit zu entfernen, wurden sie vor dem Wiegen eine Stunde im Trockenschrank bei 55 °C aufbewahrt. Die Analysenwaage besitzt eine Genauigkeit von  $\pm 10 \mu\text{g}$ . Der Pfropffunktionalisierungsgrad ( $DG = \text{„Degree of graft functionalization“}$ ) [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ] wurde mit Gleichung (14) berechnet:

$$DG = \frac{m_{gr} - m_0}{A_{spez} \times A} \quad (14)$$

$m_{gr}$  ist die Masse der Probe nach der Polymerisation [ $\mu\text{g}$ ],  $m_0$  die Masse der Probe nach der Initiatorimmobilisierung [ $\mu\text{g}$ ],  $A_{spez}$  die spezifische Oberfläche der Membran [ $\text{cm}^2/\text{cm}^2$ ] und  $A$  ist die Fläche der ausgestanzten Membran [ $\text{cm}^2$ ].

Zur Berechnung der trockenen Schichtdicken wurde für die PNIPAAm-Dichte der Bulkwert von  $1.1 \text{ g}/\text{cm}^3$  und eine gleichmäßige Bedeckung der Membranoberfläche mit Polymer angenommen. Zudem wird bei der Berechnung von einer glatten Oberfläche ausgegangen. Sie lässt sich demnach mit Hilfe von Gleichung (15) berechnen:

$$l_{trocken} = \frac{m_{polymer} \times 10}{\rho_{Bulk} \times A_{spez} \times A} \quad (15)$$

## Experimenteller Teil

$l_{trocken}$  ist die trockene Schichtdicke des Polymers [nm],  $m_{Polymer}$  die gravimetrisch bestimmte Masse des gepfropften Polymers [ $\mu$ g],  $\rho_{Bulk}$  die Dichte des Bulk-PNIPAAm [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $A_{spez}$  die spezifische Oberfläche der Membran [ $\text{cm}^2/\text{cm}^2$ ] und  $A$  die Fläche der ausgestanzten Membran [ $\text{cm}^2$ ].

### 4.2.2 FT-IR ATR

Die äußere Oberfläche der Basismembranen und funktionalisierten Membranen wurde mittels FT-IR ATR-Spektroskopie untersucht. Das Modell Equinox 55 von Bruker wurde dazu verwendet und die Proben wurden mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Es wurden 32 Scans durchgeführt, wobei die Spektren mit Hilfe der Opus-Software von Bruker aufgenommen wurden.

### 4.2.3 Bestimmung der spezifischen Membranoberfläche der PET-Membranen mittels BET-Messung

Stücke von PET Membranen wurden in ein Analysenrohr aus Glas eingewogen (die Einwaage sollte zwischen 100 und 200 mg liegen) und für zehn Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  in einem BET-Analysator (Modell SA 3100, Beckman Coulter Corporation, Miami, Florida, USA) ausgeheizt. Anschließend wurde die Probe erneut ausgewogen und die Gewichts Differenz bestimmt. Die Adsorptionsisotherme wurde dann für Stickstoff aufgenommen und die spezifische Oberfläche mit Hilfe der Software berechnet.

### 4.2.4 Bestimmung der Porendichte und der spezifischen Membranoberfläche mittels des Gesetzes von Hagen-Poiseuille

Die Bestimmung der Porendichte der Basismembranen erfolgte durch Messung des Flusses einer  $0.01 \text{ mol/L}$  Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser mit Hilfe einer Ultrafiltrationszelle (Modell 8050, 50 mL Volumen, Amicon, Millipore GmbH, Schwallbach). Die Beziehung zwischen dem Fluss einer Kapillarpore und dem Porendurchmesser ist durch das Gesetz von Hagen-Poiseuille gegeben:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi \times r_p^4 \times \Delta P}{8 \times \eta \times x} \quad (16)$$

$\Delta V$  ist dabei das Volumen des Permeats [ $\text{m}^3$ ] nach einer Zeitspanne  $\Delta t$  [s], welches durch eine Zylinderpore fließt,  $r_p$  der Porenradius [m],  $\Delta P$  der angelegte Druck [Pa],  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit [ $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] und  $x$  die Länge einer Zylinderpore [m].

## Experimenteller Teil

Werden alle Poren berücksichtigt, die zum erhaltenen Permeatvolumen einer Membran in einer bestimmten Messzeit beitragen, so lässt sich Gleichung (16) zur Berechnung der Porendichte  $\rho$  [m<sup>-2</sup>] zu Gleichung (17) umformen:

$$\rho = \frac{128 \times \Delta V \times \eta \times x}{\pi \times \Delta t \times A_M \times \Delta P \times d_{Basis}^4} \quad (17)$$

$A_M$  ist die aktive Membranfläche [m<sup>2</sup>], d.h. die Fläche, die innerhalb der Ultrafiltrationszelle zum Fluss beiträgt. Sie unterscheidet sich von der ausgestanzten Membranfläche insofern, als dass sie durch einen Dichtungsring reduziert wird. Bei der hier verwendeten Ultrafiltrationszelle beträgt  $A_M$  13.85 cm<sup>2</sup>.  $d_{Basis}$  ist der mittlere Durchmesser der Kapillarporen [m], der vorher durch Permporometrie (siehe Abschnitt 4.2.7) bestimmt wurde. Mit der erhaltenen Porendichte wurde die Oberflächenporosität  $\phi$  der Membran bestimmt:

$$\phi = \frac{\pi \times d_{Basis}^2 \times \rho}{4} \quad (18)$$

Grundlage der Berechnung ist die geometrische Bestimmung der Deckelfläche aller Poren im Verhältnis zur aktiven Membranfläche. Die spezifische Oberfläche  $A_{spez}$  der Membran lässt sich aus der erhaltenen Porendichte  $\rho$  und der Oberflächenporosität  $\phi$  berechnen, wie Gleichung (19) zeigt:

$$A_{spez} = d_{Basis} \times \pi \times x \cdot \rho + 2 \times (1 - \phi) \quad (19)$$

Im ersten Term wird die Mantelfläche aller Zylinderporen berechnet, worauf im zweiten Term die Restflächen der oberen und unteren Membranseite addiert werden.

### 4.2.5 Messung des Wasserflusses und Berechnung des hydrodynamischen Porendurchmessers und der hydrodynamischen Schichtdicke

Zur Bestimmung des Wasserflusses, der hydrodynamischen Porendurchmesser und der hydrodynamischen Polymerschichtdicken der funktionalisierten Membranen wurden eine 0.01 molare Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser und eine Ultrafiltrationszelle verwendet. Zur Bestimmung der temperaturabhängigen Schalteffekte der Membranen wurden die Proben jeweils unterhalb und oberhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur bei 23 °C und 45 °C gemessen. Ausnahme bildeten Membranen für

## Experimenteller Teil

Proteinfiltrationen, die oberhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur bei 40 °C vermessen wurden. Für die Messungen bei 40 bzw. 45 °C wurde die Ultrafiltrationszelle in ein entsprechend temperiertes Wasserbad getaucht. Für eine gute Durchmischung und für die damit verbundene einheitliche Temperaturverteilung sorgte jeweils ein Magnetrührer innerhalb der Ultrafiltrationszelle und im Wasserbad. Bevor eine Wasserflussmessung gestartet wurde, wurde 15 Minuten lang gewartet bis die Temperatur konstant war.

Der hydrodynamische Porendurchmesser  $d_h$  der jeweiligen Membran kann nach Messung des Wasserflusses mit Gleichung (20) berechnet werden:

$$d_h = \sqrt[4]{\frac{128 \times \Delta V \times \eta \times x}{\pi \times \Delta t \times A_M \times \Delta P \times \rho}} \quad (20)$$

Die hydrodynamische Schichtdicke  $h$  des PNIPAAm auf der Membranoberfläche wird unter Annahme einer gleichmäßigen Funktionalisierung nach folgender Formel berechnet:

$$h = \frac{d_{Basis} - d_h}{2} \quad (21)$$

Der mittlere Porendurchmesser des Basismaterials  $d_{Basis}$  wird mittels Permporometrie oder durch Rasterelektronenmikroskopie erhalten. Von diesem Wert abgezogen wird der gemessene hydrodynamische Porendurchmesser  $d_h$ . Der temperaturabhängige Schalteffekt  $S$ , der sich aus dem Verhältnis der hydrodynamischen Schichtdicken  $h$  bei 23 und 45 °C berechnet, ist somit gegeben durch:

$$S = \frac{h_{23^\circ C}}{h_{45^\circ C}} \quad (22)$$

### 4.2.6 Bestimmung des Zeta-Potentials

Die Zeta-Potential-Messungen wurden mit einem SurPass Electrokinetic Analyzer System (Anton Paar, Graz, Österreich) durchgeführt. Jede Probe wurde auf zwei 20 x 10 mm große rechteckige Stücke zugeschnitten. Die Messungen wurden dabei in einer verstellbaren „Gap-Cell“ durchgeführt, wobei für die Bestimmung des Strömungsstroms ein Kanal zwischen zwei Probenhaltern gebildet wurde. Die beiden Probenstücke wurden mit doppelseitigem Klebeband auf die Probenhalter aufgeklebt. Die Lücke zwischen den Probenhaltern wurde auf 0.1 µm eingestellt und dann ein sogenannter „Flowcheck“ durchgeführt. Dabei wurde die Linearität des Flusses in

## Experimenteller Teil

Abhängigkeit des angewendeten Pumpendrucks überprüft. Nach erfolgreichem „Flowcheck“ wurde die pH-Titration gestartet. Bei jeder pH-Stufe wurde der Druck stufenweise erhöht und der sich dabei ergebende Strömungsstrom gemessen. Das Zeta-Potential der Probenoberfläche wurde nach der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung berechnet:

$$\xi = \frac{DI}{DP} \times \frac{\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon} \times \frac{L}{Q} \quad (23)$$

$\xi$  ist das Zeta-Potential,  $DI/DP$  ist die Steigung des Strömungsstroms gegen den Druck entlang des Strömungskanals,  $\eta$  ist die Viskosität der verwendeten Elektrolytlösung,  $\varepsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante der Elektrolytlösung,  $L$  die Länge des Strömungskanals und  $Q$  ist der Querschnitt des Strömungskanals. Das Zeta-Potential wurde zwischen pH 3 und 10 gemessen, wobei die Titration bei pH 10 gestartet wurde und dann mit einer 0.1 mol/L Salzsäure-Lösung bis pH 3 in definierten Stufen titriert wurde.

### 4.2.7 Permporometrie

Die Porengrößenverteilung der Membranproben wurde mit der „Bubble-point“-Methode bestimmt. Dazu wurde ein Permporometer der Firma Porous Materials Inc., Ithaca/New York, USA verwendet. Es wurden sowohl die unmodifizierten Basismembranen, als auch Membranen nach den jeweiligen Stufen der Vorfunktionalisierung und der SI-ATRP gemessen. Die Membranen wurden im „dry up/wet up“ Modus vermessen. Dabei wurde zunächst der Stickstofffluss der trockenen Membran durch die Membran mit ansteigendem transmembranen Druck gemessen. Anschließend wurde die Probe in 1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen („Galwick“, Oberflächenspannung: 16 dyn/cm) getränkt und erneut vermessen. Der maximale Arbeitsdruck bei den Membranen mit einem nominalen Porendurchmesser von 0.08  $\mu\text{m}$  beträgt 7 bar, während er bei den Membranen mit einem nominalen Porendurchmesser von 0.03  $\mu\text{m}$  bei 20 bar liegt. Die Porengrößenverteilung wurde von einer mitgelieferten Software nach der Laplace-Gleichung berechnet. Für die Berechnung der spezifischen Membranoberfläche und der hydrodynamischen Porendurchmesser wurde der mittlere Porendurchmesser der Basismembranen aus mindestens sechs Proben bestimmt.

### 4.2.8 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Bestimmung der Porendurchmesser und der Morphologie der Membranoberfläche und des Membranquerschnitts wurden die Membranen mit dem Rasterelektronenmikroskop (S420, Leica-Cambridge Instruments, Cambridge/Großbritannien) untersucht. Für den Querschnitt der Membran musste die Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren und unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gebrochen werden. Anschließend wurden die Proben mit einem „Sputter“ (K550X, Emitech Ltd., Ashford/Großbritannien) unter Vakuum mit Gold beschichtet. Dann wurden die Membranen in die Probenkammer überführt und vermessen.

### 4.2.9 Rasterkraftmikroskopie

Die PET80-Basismembran wurde mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht um Informationen über die Oberflächenrauigkeit zu erhalten. Die gemessene Fläche betrug  $10 \times 10 \mu\text{m}$  und wurde im Kontaktmodus bei einer Geschwindigkeit von 0.5 Linien pro Sekunde abgerastert. Zu diesem Zweck wurde ein dreieckiger NP-S20 Cantilever aus Siliciumnitrid mit einer Kraftkonstante von 0.58 N/m verwendet. Die Oberflächenrauigkeit der äußeren Probenoberfläche konnte aus den topographischen Daten abgeschätzt werden, wobei das Höhenprofil zwischen einzelnen Membranporen untersucht wurde. Eine Bildbearbeitungs- und Datenanalysesoftware (Version 2.1.15 von ThermoMicroscope) wurde verwendet um die „Mulden“ zwischen den Poren zu quantifizieren.

### 4.2.10 Quantitative Bestimmung der Carboxyl- und Aminogruppen

#### 4.2.10.1 Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppen

Zur Bestimmung der Carboxylgruppen wurden je drei PET80-Membranen mit einem Durchmesser von 25 mm ausgestochen. Sie wurden über Nacht in PP-Schraubdeckelbehälter in eine Lösung aus 1:1 (v/v) Reinstwasser/Ethanol gelegt, die 10 mg/L Thioninacetat enthielt. Die Proben wurden dabei mit Hilfe eines Horizontalschüttlers bewegt. Die Thioninacetat-Lösung wurde vor Gebrauch für 15 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt, um den Farbstoff vollständig zu lösen. Anschließend wurden die Membranen dreimal für 30 Sekunden in Ethanol gewaschen, um den überschüssigen Farbstoff zu entfernen. Um den Farbstoff zu eluieren, wurden die Proben für 90 Minuten in 10 mL einer 0.01 molaren salzsauren Lösung aus 1:1 (v/v) Reinstwasser/Ethanol gelegt. Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration erfolgte mit

## Experimenteller Teil

einem Fluoreszenzspektrometer (Cary Eclipse, Varian GmbH, Darmstadt) bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{ex} = 594 \text{ nm}$  und einer Emissionswellenlänge von  $\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$ .

### 4.2.10.2 Quantitative Bestimmung der Aminogruppen

Zur Bestimmung der Aminogruppen wurden je drei PET80-Membranen mit einem Durchmesser von 25 mm ausgestochen. Sie wurden über Nacht in PP-Schraubdeckelbehälter in eine Orange II Lösung (500  $\mu\text{mol/L}$ , pH 3) gelegt und mit Hilfe eines Horizontalschüttlers bewegt. Die Membranen wurden dann je drei Mal für 30 Sekunden in 10 mL Reinstwasser (pH 3) gewaschen. Anschließend erfolgte die Elution des Farbstoffes, indem die Proben für 15 Minuten in 10 mL einer Natronlauge-Lösung (pH 12) behandelt wurden. Die Bestimmung der Farbstoffkonzentration erfolgte mit einem UV-VIS Spektrometer (Cary 50, Varian GmbH, Darmstadt) bei einer Wellenlänge von 479 nm.

## 4.3 Charakterisierung der Nanopartikel

### 4.3.1 Dynamische Lichtstreuung

Die Größenverteilungen der verwendeten Nanopartikel wurden mit einem Stabizer PMX 200CS (Particle Metrix GmbH, Meerbusch) bestimmt. Dabei wurde ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 780 nm verwendet. Die Untersuchungssonde wurde in die Nanopartikeldispersion gehalten und mehrere Messdurchläufe mit einer Messzeit von je 5 Minuten gestartet. Die Analyse der Daten erfolgte mit dem „Microtrac Flex“ Programm. Tab. 4.3 zeigt die für die Berechnung der Verteilungen verwendeten Brechungsindizes für die jeweiligen Materialien.

**Tab. 4.3:** Brechungsindizes der verwendeten Materialien. Die Werte stammen aus [91].

Material	Brechungsindex
Kolloidales Silica	1.46
Gold	Absorbierend
Proteine	1.54
Wasser als Dispersionsmittel	1.33

### 4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Bestimmung der Durchmesser der Silica-NP erfolgte durch Vermessen von adsorbierten Partikeln auf der Oberfläche von Membranen nach einer Filtration. Ein Teil der auf dem Monitor zu sehenden Nanopartikel wurde am Bildschirm vermessen und aus diesen Werten ein mittlerer Partikeldurchmesser berechnet.

### 4.3.3 Analytische Scheibenzentrifugation

Die Größenverteilung der Nanopartikel wurde auch mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge (CPS Instruments Europe, Niederlande) bestimmt. Da die Nanopartikel in einem Wasser/Saccharose Gradienten sedimentieren, musste dieser vor Beginn der Messung durch Mischen von einer 8 % und 24 % Saccharose-Lösung hergestellt werden. Es wurden sechs verschieden konzentrierte Lösungen hergestellt und nacheinander in die Scheibenzentrifuge gespritzt. Nach Injektion des Gradienten werden 0.5 mL Dodecan zur dauerhaften Stabilisierung des Gradienten hinzugegeben. 100  $\mu$ L einer Probe wurden dann gegen einen Kalibrierungsstandard aus in Wasser dispergierten Polyvinylchlorid-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 377 nm gemessen. Die Geschwindigkeit der Scheibenzentrifuge wurde auf 24000 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Der Laser wurde mit einer Wellenlänge von 470 nm betrieben. Für die Berechnung der Größenverteilung wurde die Dichte des zu messenden Materials (Gold: 19.3 g/cm<sup>3</sup><sup>[91]</sup>, kolloidales Silica: 2.27 g/cm<sup>3</sup><sup>[92]</sup>) und des Dispersionsmittels Wasser benötigt.

### 4.3.4 Photometrie

Ein UV-Vis Fluoreszenzspektrophotometer (Cary Eclipse, Varian GmbH, Darmstadt) wurde verwendet um die Konzentration der Silica-Nanopartikel im Permeat zu bestimmen. Folgende Wellenlängen wurden verwendet:  $\lambda_{ex} = 308$  nm,  $\lambda_{em} = 318$  nm für Ludox TM-50-NP und  $\lambda_{ex} = 278$  nm,  $\lambda_{em} = 288$  nm für Ludox HS-40-NP. Eine Kalibrierkurve wurde jeweils aus mindestens sechs verschiedenen Verdünnungen erstellt.

### 4.3.5 UV-Vis Spektroskopie

Um die Konzentration an Gold-Nanopartikeln im Permeat zu bestimmen, wurde ein UV-Vis Spektrometer (Cary 50, Varian GmbH, Darmstadt) verwendet. Zur Charakterisierung der Proben wurde ein Wellenlängenbereich zwischen 300 und



## Experimenteller Teil

700 nm abgescannt. Zur Bestimmung der Konzentration diente das Peakmaximum bei 522 nm. Eine Kalibriergerade wurde auf die Intensitäten dieses Peaks ausgerichtet und bestand aus mindestens sechs verschiedenen Verdünnungen.

### 4.3.6 ICP-AES

Die Menge an nach der Filtration adsorbierten Gold-NP auf den AAO Membranen wurde mittels ICP-AES (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) bei einer Wellenlänge von 243 nm bestimmt (Varian 710-ES ICP Optical Emission Spectrometer). Das Gold wurde dazu mit 1 mL Königswasser von der Membranoberfläche gelöst und dann mit 9 mL Reinstwasser verdünnt. Bei den Gold-NP-Filtrationsexperimenten durch die AAO-Membranen wurde die Methode auch dazu verwendet die Gold-Konzentration im Permeat zu bestimmen.

### 4.3.7 Bestimmung des Strömungspotentials

Um Informationen über die Oberflächenladung der Nanopartikel zu erhalten wurde eine Titration bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt und das Strömungspotential bestimmt. Alle Messungen wurden mit dem Stabisizer PMX 200CS (Particle Metrix GmbH, Meerbusch) durchgeführt. 10 mL der zu messenden Dispersion wurden zunächst in die Teflonzelle mit zwei Elektrodenkontaktstiften gefüllt. Ein Verdrängerkolben wird in oszillatorische Bewegung versetzt und die ringförmigen Spalten (0.4  $\mu\text{m}$  Durchmesser) zwischen dem Kolben und der Wände der Messzelle verursachen einen Flüssigkeitsfluss der die Ladungswolken um den Nanopartikeln stören. So wird ein bestimmtes Strömungspotential zwischen den zwei Elektroden gemessen. Für die Ladungstitration der Nanopartikel wurde eine 0.01 molare Standard-Salzsäurelösung verwendet. Die erhaltenen Daten geben nicht direkt die absoluten Zetapotentiale der Proben wieder, aber die Art und Ausmaß der Ladungsstabilisierung sowie isoelektrische Punkte können bestimmt werden.

## 4.4 Charakterisierung der Proteine

In dieser Arbeit wurde sowohl BSA als auch Lysozym zur Charakterisierung der Membranen verwendet.

### 4.4.1 TOC-Analyse

Zur Bestimmung der Proteinkonzentration wurde der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) der Probe bestimmt (TOC- $V_{\text{CPN}}$ , Total Organic Carbon Analyzer mit Autosampler ASI-V, Shimadzu). Die in Reinstwasser gelöste Probe wird in einem Verbrennungsofen bei etwa 680 °C verbrannt und die entstandene Menge an Kohlenstoffdioxid wird mit Hilfe eines nichtdispersiven Infrarotdetektors über die Zeit ermittelt. Als Trägergas wurde synthetische Luft bei einem Volumenstrom von 150 mL/min verwendet. Zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs wurde das Differenzverfahren herangezogen. 15 mL der zu bestimmenden Probe wurden in den Autosampler gegeben. Zuerst wurde der gesamte Kohlenstoffgehalt der Probe ( $TC$ ) gemessen. Durch Ansäuern mit einer Salzsäure-Lösung wurde danach der gesamte anorganische Kohlenstoff ( $TIC$ ) bestimmt. Der  $TOC$  ergibt sich dann aus der Differenz zwischen  $TC$  und  $TIC$ .

$$TOC = TC - TIC \quad (24)$$

Es wurde je Probe eine Dreifachbestimmung des  $TOC$ -Wertes vorgenommen.

### 4.4.2 UV-Spektroskopie

Zur Bestimmung der BSA-Konzentration im Permeat wurde die UV-Absorption (bei  $\lambda = 280 \text{ nm}$ ) der Proben auf einer Mikrotiterplatte mit 96 Näpfchen (Polystyrol, Thermo Electron LED GmbH, Langenselbold) mit einem Mikrotiterplattenlesegerät gemessen ( $\mu$ Quant, Bio-Tek Instruments GmbH, Bad Friedrichshall). In die Näpfchen wurden 200  $\mu\text{L}$  Probenvolumen eingefüllt. Jede Probe wurde mindestens zweifach bestimmt und bei jeder Analyse wurde gleichzeitig auch eine Kalibriergerade aus der verwendeten Stammlösung mitgemessen.

### 4.4.3 Protein-Assay

Zur Ermittlung der Proteinkonzentration im Permeat wurde auch das BCA Assay Kit (Pierce BCA Protein Assay Kit, Thermo Scientific) verwendet. Pro Probe wurden viermal 25  $\mu\text{L}$  Volumen entnommen und auf eine Mikrotiterplatte mit 96 Näpfchen gegeben. Für die Mikroplattenprozedur wurde das Arbeitsreagenz aus 50 Teilen Lösung A (enthält Bicinchoninsäure als Komplexbildner) und 1 Teil Lösung B (enthält Kupfersulfat) hergestellt. Zu den Proben auf der Mikroplatte wurden pro Näpfchen 200  $\mu\text{L}$  des Arbeitsreagenzes gegeben und die Platte mit einem Kunststoffdeckel

## Experimenteller Teil

verschlossen. Die Platte wurde anschließend bei 37 °C für 30 Minuten auf einem beheizbaren Horizontalschüttler inkubiert und dann nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur die Absorption des entstandenen Kupfer(I)-Komplexes bei 562 nm mit einem Mikrotiterplattenlesegerät gemessen. Der Kupfer(I)-Komplex entsteht durch Reduktion des Kupfer(II) durch die Peptidbindungen des Proteins. Die anschließende Komplexierung des entstandenen Kupfer(I) durch Bicinchoninsäure ergibt einen violetten Komplex. Aus der parallel gemessenen Kalibriergeraden ließen sich dann die entsprechenden Proteinkonzentrationen der Proben berechnen.

### 4.5 Herstellung der Dispersionen

#### 4.5.1 Silica-Nanopartikel

Die Ludox TM-50-NP (50 Gewichtsprozent in Wasser) und HS-40-NP Stammdispersionen (40 Gewichtsprozent in Wasser) wurden wie erhalten verwendet. Beispielsweise wurde zur Herstellung einer TM-50-NP-Dispersion mit einer Konzentration von 0.5 g/L 178 µL der Stammdispersion mit einer 0.01 molaren Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser auf 250 mL verdünnt. Um den gewünschten pH-Wert einzustellen, wurden die entsprechenden Mengen einer 1 molaren Salzsäure- oder 1 molaren Natriumhydroxid-Standardlösung hinzugefügt. Anschließend wurden die Dispersionen im Ultraschallbad behandelt (15 Minuten, 100% Intensität, Elma GmbH, Singen). Zur Herstellung einer Mischung aus TM-50- und HS-40-Silica-NP wurden beide im Verhältnis 1:1 zu je 0.25 g/L gemischt.

##### 4.5.1.1 Gold-Nanopartikel

Die in dieser Arbeit verwendeten Golddispersionen wurden aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Mathias Eppe, Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen erhalten. Es wurden sowohl citrat-stabilisierte als auch PVP (Polyvinylpyrrolidon)-stabilisierte Gold-Nanopartikel verwendet. Beide Nanopartikel-Dispersionen wurden nach etablierten Vorschriften hergestellt<sup>[93]</sup>. Die Gold-Konzentrationen der Stammdispersionen wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ermittelt, so dass die Dispersionen durch Verdünnung mit einer 0.01 molaren Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser hergestellt werden konnten. Citrat- und PVP-stabilisierte Gold-Nanopartikel wurden einzeln mit einer Konzentration von 30 mg/L für Filtrationen eingesetzt und im binären Gemisch mit je 15 mg/L.

### 4.5.1.2 Proteine

#### *Ansetzen der BSA-Lösung*

Zur Herstellung des Phosphat-Puffersystems bei pH 8 wurden für 1000 mL 0.50 g Kaliumdihydrogenphosphat und 11.27 g Dinatriumhydrogenphosphat in Reinstwasser aufgelöst (Gesamtsalzkonzentration = 0.067 mol/L). Um eine 0.5 g/L Lösung herzustellen wurden 125 mg BSA in einem Schnappdeckelglas eingewogen und dann vorsichtig mit der Pufferlösung in einen 250 mL Messkolben gespült. Vor der Filtration wurde die BSA-Lösung durch einen Spritzenfilter gegeben (Hydrophile Polypropylenmembran, 47 mm Durchmesser, 0.2 µm Porendurchmesser von Pall Corporation, Ann Arbor, Michigan, USA). Für jede neu angesetzte Lösung wurde der hydrodynamische Durchmesser mittels dynamischer Lichtstreuung überprüft. Die Lösung wurde maximal eine Woche lang verwendet und bei Nichtverwendung bei 5 °C im Kühlschrank gelagert.

#### *Ansetzen der Lysozym-Lösung*

Die Vorgehensweise war analog der Herstellung der BSA-Lösung, mit dem Unterschied, dass die Phosphatpuffer-Lösung auf pH 7 eingestellt wurde. Zudem betrug die Lysozym-Konzentration bei allen Experimenten 0.1 g/L. Der hydrodynamische Durchmesser wurde ebenfalls mittels dynamischer Lichtstreuung überprüft.

### 4.5.1.3 HS-40-NP/BSA-Mischung

Die HS-40-NP/BSA-Mischung wurde durch Mischen einer BSA-Lösung (0.5 g/L) und einer HS-40-NP Dispersion (0.5 g/L) hergestellt, so dass der Gehalt beider Fraktionen jeweils 0.25 g/L betrug. Sowohl die HS-40-NP als auch BSA wurden in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8 dispergiert.

### 4.6 Filtrationsexperimente

#### 4.6.1 Durchführung der Filtrationen

##### *Allgemeines Filtrationsprotokoll:*

Für alle Filtrationen wurde eine 50 mL Ultrafiltrationszelle und der gleiche Aufbau wie in Abschnitt 4.2.5 verwendet. Die Rührgeschwindigkeit betrug 300 Umdrehungen pro Minute. Bevor die Filtration gestartet wurde erfolgte eine Konditionierung, wobei der Feed zusammen mit der Membran für 10 Minuten ohne Anwendung eines Druckes gerührt wurde. Das Volumen des vorgelegten Feeds war 20 mL, wobei 15 mL durch die Membran gefiltert und als Permeat gesammelt wurden. Die restlichen 5 mL wurden als Rückhalt gesammelt. Um das Flussprofil, d.h. die Entwicklung des Flusses mit der Filtrationszeit bzw. des filtrierten Volumens, aufzunehmen wurde das Gewicht des Permeates in definierten Zeitintervallen gemessen. Der Flussabfall der Membran in Abhängigkeit des filtrierten Volumens wurde dann aus dem relativen Fluss  $J/J_0$  bestimmt, wobei  $J$  der Filtrationsfluss ist und  $J_0$  der Wasserfluss vor der Filtration.

Die Konzentrationen der Nanopartikel und der Proteine wurden dann im Permeat, wie in den Abschnitten 4.3.1, 4.3.4 und 4.3.5 sowie 4.4.1 bis 4.4.3 beschrieben, bestimmt. Aus den Konzentrationen der Feed-Dispersionen und der Permeatproben konnte der Rückhalt der Membran nach Gleichung (25) berechnet werden:

$$R_M = \frac{c_F - c_P}{c_F} = 1 - \frac{c_P}{c_F} \quad (25)$$

$R_M$  ist der Rückhalt der verwendeten Membran,  $c_P$  die Konzentration im Permeat und  $c_F$  die Konzentration im Feed. Bei Experimenten mit PNIPAAm funktionalisierten Membranen wurde unterhalb (23 °C) und oberhalb (40 bzw. 45 °C) der unteren kritischen Lösungstemperatur eine neue, d.h. unbehandelte Membran, mit ähnlichem DG verwendet.

#### 4.6.2 Bestimmung des kritischen Flusses

Für die Filtration der HS-40-, TM-50- und TM-50/HS-40-NP Dispersionen durch PET80 und PET30-Basismembranen wurde der kritische Fluss bestimmt. Der transmembrane Druck wurde je nach Membran zwischen 50 und 2000 mbar variiert. Zunächst erfolgte die Messung des Flusses der 0.01 molaren Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser ohne Nanopartikel als Funktion des Druckes. Anschließend wurde der Permeatfluss der

## Experimenteller Teil

Nanopartikelfiltrationen in Abhängigkeit des Druckes gemessen. Der Fluss wurde in beiden Fällen gravimetrisch, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, verfolgt.

### 4.7 Adsorptionsexperimente

Die Adsorptionsexperimente wurden für unfunktionalisierte, „oxidierte“ (Abschnitt 4.1.1.1) und „aminierte“ (Abschnitt 4.1.2) PET80-Membranen durchgeführt. Desweiteren wurden PET80-Membranen nach Umsetzung mit Diethylamin (Abschnitt 4.1.2) und PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen verwendet. Es wurden TM-50-NP Dispersionen mit einer Konzentration von 0.5 g/L in Reinstwasser bei pH 3, 7 und 10 verwendet. Die pH Werte wurden mit Hilfe einer 1 molaren Salzsäure- und 1 molaren Natriumhydroxid-Standardlösung eingestellt. Alle Proben wurden vorher in Reinstwasser quellen gelassen und dann in 20 mL der Dispersion gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur (23 °C) auf einem Horizontalschüttler bewegt. Die Adsorptionsexperimente für PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen wurden bei Temperaturen unterhalb und oberhalb der unteren kritischen Lösungstemperatur (23 °C und 45 °C) auf einem beheizbaren Horizontalschüttler durchgeführt. Dabei war darauf zu achten, dass die Membranen vorher bei 45 °C in Reinstwasser gelagert wurden und dann mit einer TM-50 Dispersion bei 45 °C in Kontakt gebracht wurden. Nach Ablauf der Zeit wurden die Proben in Reinstwasser gewaschen und für eine Stunde im Trockenschrank bei 55 °C getrocknet. PET80-*g*-PNIPAAm Proben, die bei 45 °C behandelt wurden, wurden mit Reinstwasser bei dieser Temperatur gewaschen. Die Analyse des Ausmaßes der Adsorption erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie.

### 4.8 Ellipsometrie

Die Bestimmung der PNIPAAm-Schichtdicken auf den Silicium-Wafern erfolgte im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bruening an der Michigan State University, USA. Es wurde ein Multiwellenlängen-Ellipsometer verwendet (J.A. Woollam, Modell M-44, rotierender Analysator, 75° Einfallswinkel). Die Schichtdicke der Silicumdioxid-Schicht der Wafer wurde unter Annahme von Literaturwerten für die Brechungsindices von Silicium und Silicumdioxid bei 44 verschiedenen Wellenlängen zwischen 414 und 736 nm bestimmt. Bei jeder ellipsometrischen Messung wurden mindestens drei verschiedene Punkte der Probe fokussiert und vermessen. Die Verfahrensweise für die Initiatorschicht war ähnlich, mit dem Unterschied dass sich die Brechungsindices für die 44 verschiedenen Wellenlängen allgemein an einer typischen organischen Verbindung orientierten. Die

## Experimenteller Teil

mit PNIPAAm beschichteten Wafer wurden im trockenen Zustand, im gequollenen Zustand bei Raumtemperatur und im kollabierten Zustand bei 45 °C vermessen. Für ausgewählte Proben wurde ein Temperaturprofil erstellt. Zur Messung der trockenen PNIPAAm Schichtdicke auf den Silicium-Wafern wurden die Proben vorher im Trockenschrank aufbewahrt und dann in der hauseigenen Messzelle für ca. 10 Minuten im Stickstoffstrom gelagert, um mit einer möglichst geringen relativen Luftfeuchtigkeit (< 5%) messen zu können. Die gequollenen Schichtdicken unterhalb und oberhalb der kritischen Lösungstemperatur wurden ebenfalls in der Messzelle gemessen. Um den Zusammenhang zwischen Brechungsindex und der Wellenlänge für die PNIPAAm-Schicht zu beschreiben, wurde die Cauchy-Gleichung verwendet:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (26)$$

$n$  ist der Brechungsindex,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $A$ ,  $B$  und  $C$  sind Koeffizienten die durch Anpassung der Gleichung an gemessenen Brechungsindices bei bekannten Wellenlängen berechnet werden können.

Die Wassertemperatur wurde durch Mischen von kälterem und wärmerem Wasser eingestellt und mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen. Die optischen Konstanten von Wasser bei den jeweiligen Temperaturen und Wellenlängen wurden mit Hilfe der Cauchy-Gleichung in Verbindung mit Literaturwerten berechnet.

### 5. Ergebnisse

#### 5.1 Charakterisierung der Basismembranen

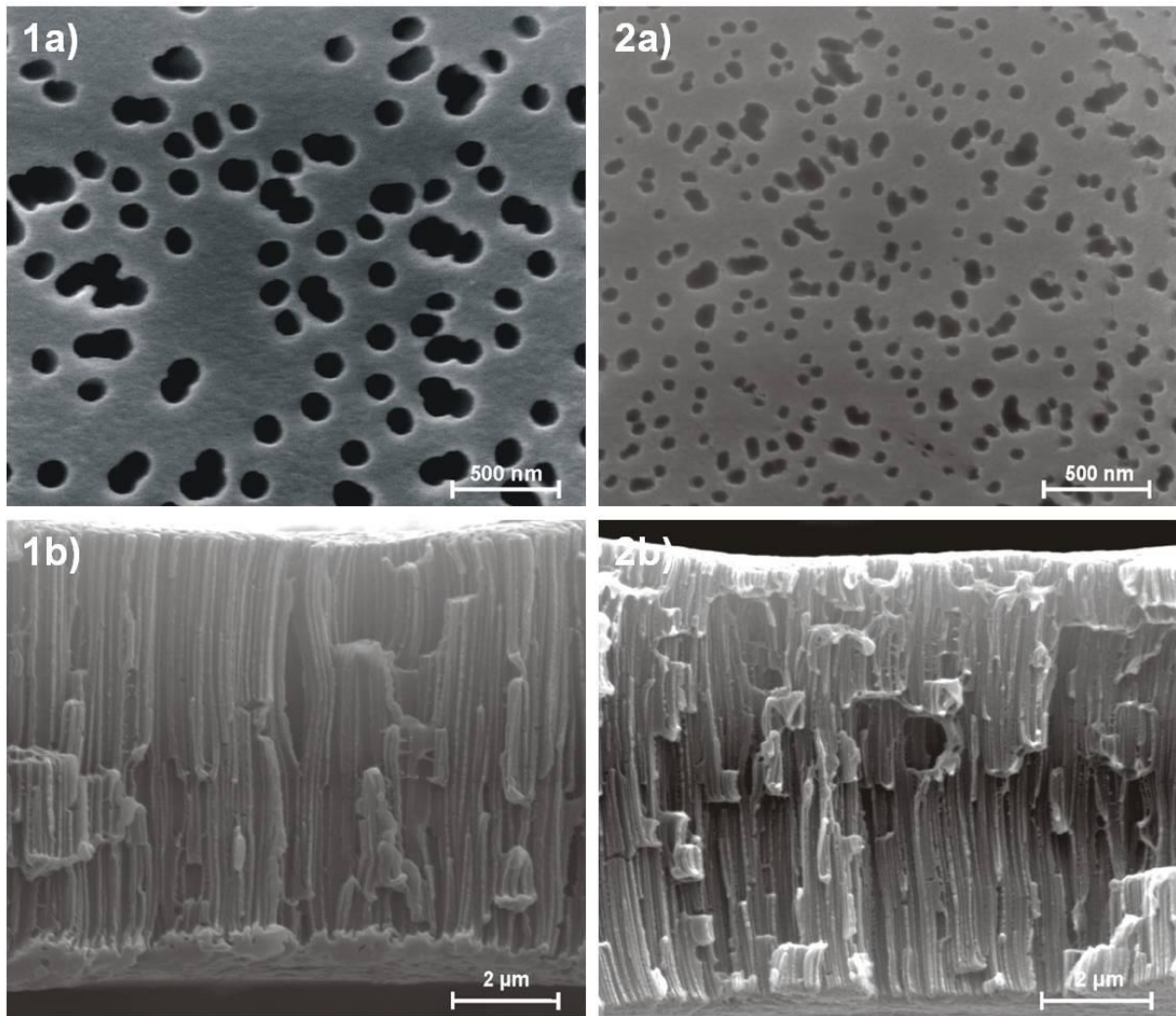
Die PET-Membranen mit nominalen Porendurchmessern von 80 und 30 nm, die anodischen Aluminiumoxid (AAO)-Membranen mit 200 nm nominaler Porengröße und die nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Permporometrie untersucht, um sowohl die Oberflächenmorphologie zu untersuchen als auch die mittleren Porendurchmesser zu bestimmen. Zur Bestimmung der Porendichte, der spezifischen Oberfläche und der Porosität der jeweiligen Membranen wurden die Ergebnisse der Flussmessungen herangezogen (vgl. Abschnitt 4.2.4). Vergleichend wurden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche BET-Messungen durchgeführt. Bei den PET80-Membranen wurde nach den polymeranalogen Funktionalisierungen die Oberflächengruppendichte der Carboxyl- und Aminogruppen mittels spezifischer Farbstoffadsorption bestimmt.

##### 5.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Abb. 5.1 zeigt REM-Aufnahmen der unbehandelten PET80 und 30 Basismembranen. Es wurden sowohl Aufnahmen der Oberfläche als auch vom Querschnitt angefertigt. Die Teilbilder 1a) und b) zeigen die PET80 Membran, 2a) und b) die PET30 Membran. Deutlich zu erkennen ist die Abweichung einiger Poren von der angenommenen idealen isozylindrischen Porengeometrie. Viele Poren stimmen zwar mit dieser idealen Geometrie überein, es sind aber auch Doppel- oder Multiporen zu erkennen. Dies sind Poren, die sich von der Oberfläche betrachtet überlappen. Gerade bei der PET30 Membran ist zu erkennen, dass einige Poren sehr eng aneinander liegen und scheinbar überlappen, aber dennoch getrennt sind. Bei dieser Membran sind an den Poreneingängen Kavitäten zu erkennen, die ausgeprägter sind als bei den PET80-Membranen. Bei beiden Membranen sind die Poren auf der Oberfläche unregelmäßig verteilt, zudem lässt sich aufgrund des relativ hohen Anteils an PET-Fläche eine geringe Oberflächenporosität erahnen. Die Querschnitte zeigen überwiegend gerade durchgehende Porenverläufe. Eine exakte Beurteilung ist an dieser Stelle aber schwierig, da der Bruch der Membran nicht glatt verläuft und das Material dadurch an dieser Stelle deformiert erscheint.



## Ergebnisse



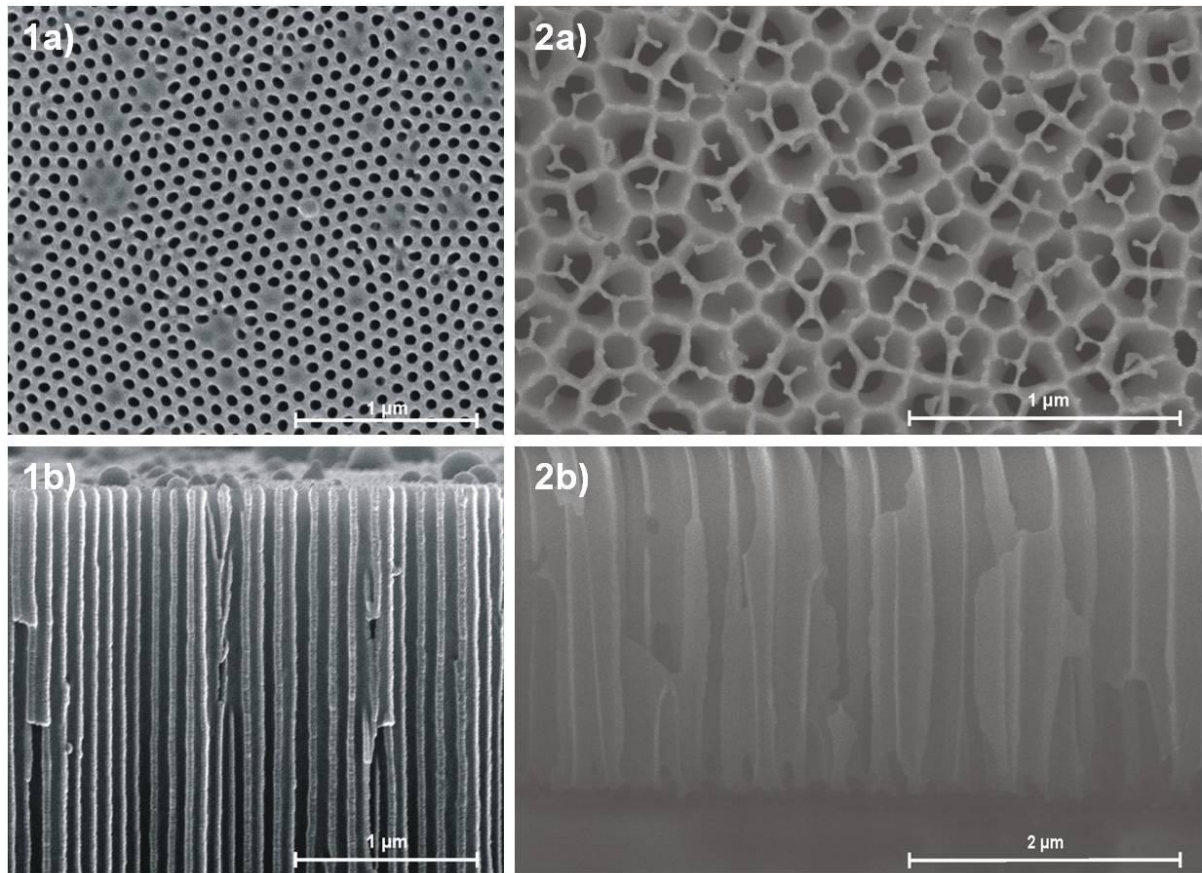
**Abb. 5.1:** REM-Aufnahmen der PET Basismembranen. 1) PET80 Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt; 2) PET30 Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt (1a) und 2a) mit 200 000-facher Vergrößerung, 1b) und 2b) mit 100 000-facher Vergrößerung).

In Abb. 5.2 sind die Oberflächen und Querschnitte der Aluminiumoxid-Membranen zu sehen. Die nanoporöse Aluminiumoxid-Membran (vgl. Teilbild 1a und b) zeigt eine hochgeordnete Honigwabenstruktur, die nur in Ausnahmefällen von der zylindrischen Idealstruktur der Poren abweicht. Im Gegensatz zu den PET-KSM gibt es keinerlei Überlappung von Poren. Vielmehr zeigt die Membran definierte und regelmäßige Porenabstände. Auffällig ist die hohe Oberflächenporosität im Vergleich zu den PET-KSM. Im Querschnitt sind deutlich die Porenkanäle zu erkennen, die stringent gerade durch die Membran verlaufen. Die Porengrößenverteilung ist zudem enger als bei den PET-KSM. Im Teilbild 1b) sind halbkugelförmige Gebilde zu sehen, die möglicherweise Produktionsrückstände darstellen. Offenkundig werden einige Poren dadurch blockiert, wie in der Aufsicht (Teilbild 1a) zu erkennen ist.

Die Teilbilder 2a und b zeigen eine AAO-Basismembran mit einem nominellen Porendurchmesser von 200 nm. Auch hier zeigt die Membran eine Wabenstruktur, bei der es keine Doppel- oder Mehrfachporen gibt. Die Poren sind ebenfalls zylindrisch, im

## Ergebnisse

Vergleich zur nanoporösen Aluminiumoxid-Membran ist die Geometrie aber weniger gleichmäßig. Zusammenfassend zeigen die REM-Aufnahmen, dass die Membranen aus Aluminiumoxid einen höheren Ordnungsgrad und eine höhere Porosität aufweisen als die PET-KSM.



**Abb. 5.2:** REM-Aufnahmen der Aluminiumoxid-Membranen. 1) Nanoporöse Aluminiumoxid-Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt. 2) AAO-Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt (1a) und b) sowie 2a) mit 100 000-facher Vergrößerung, 2b) mit 50 000-facher Vergrößerung).

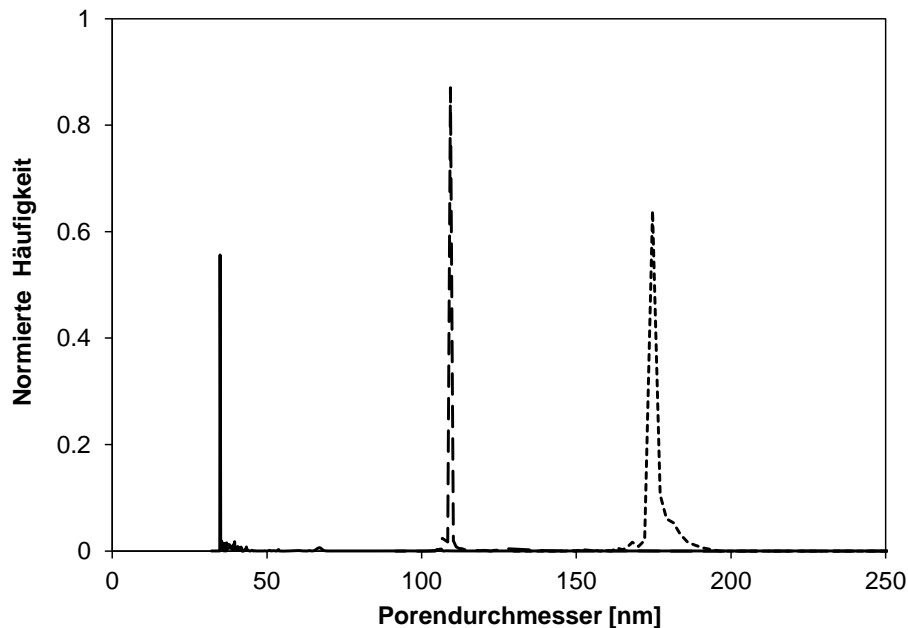
### 5.1.2 Permporometrie

Die Porengrößenverteilung der Membranen ließ sich mit Hilfe der Permporometrie bestimmen. Hier wurden die PET80 und 30-KSM und die AAO-Membran untersucht. Die nanoporöse Membran aus Aluminiumoxid ließ sich aufgrund ihrer geringen Bruchfestigkeit nicht vermessen.

Abb. 5.3 zeigt die Verteilung der Porendurchmesser der Membranen. Der mittlere beziehungsweise reale Porendurchmesser der PET80-Membranen ist um 28 % größer (111 nm) als der nominale und der der PET30-Membranen ist 14 % größer (35 nm). Sowohl die PET80- als auch die PET30-Membranen weisen eine enge Porengrößenverteilung auf. Die AAO-Membranen zeigen einen mittleren Porendurchmesser von 168 nm. Dieser Wert liegt 16 % unterhalb des nominalen

## Ergebnisse

Porendurchmessers. Die Porengrößenverteilung ist im Vergleich zu den PET-Membranen breiter.



**Abb. 5.3:** Porengrößenverteilungen der verwendeten Basismembranen. PET30-Basismembran (—); PET80-Basismembran (---); anodische Aluminiumoxid-Membran (....).

### 5.1.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifischen Oberflächen werden für die Berechnung der Pfropffunktionsgerade (DG) benötigt. Sie werden wie auch in den vorangegangenen Arbeiten mit Hilfe des Hagen-Poiseuille-Gesetzes bestimmt<sup>[4,5,94]</sup>. Aus den Wasserflussdaten können direkt die Porendichten berechnet werden (vgl. Gleichung (17)). Tab. 5.1 gibt einen Überblick über die Kenndaten der verwendeten Membranen. Die Porendichte der PET30-Membranen ( $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) ist 2.3-Mal so hoch wie die der PET80-Membranen ( $1.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Dabei liegt die Porendichte der AAO-Membranen in etwa derselben Größenordnung wie die PET30-Membranen und ist etwa sechs Mal höher als die der PET80-Membranen. Die Porendichte der nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen ist eine ganze Größenordnung höher als die der PET80-Membranen.

Die spezifischen Oberflächen werden aus den berechneten Porendichten und den mittels Permporometrie gemessenen mittleren Porendurchmessern berechnet (vgl. Gleichung (19)). Zur besseren Bewertung dieser Daten wurden die spezifischen Oberflächen auch mit Hilfe einer BET-Analyse bestimmt. Die BET-Oberfläche der PET80-Membranen ist 110% größer als die per Hagen-Poiseuille-Gesetz berechnete Oberfläche. Die Abweichung ist für die PET30-Membranen noch gravierender, denn

## Ergebnisse

hier ist die BET-Oberfläche 330 % größer. Im Gegensatz dazu ist die Abweichung der beiden Oberflächen für die AAO-Membranen mit 6 % klein. Für die Berechnung der PET-Pfropffunktionalisierungsgrade werden im Folgenden die BET-Werte verwendet, da sie die reale Morphologie der Membranen besser berücksichtigen. Die Größe der spezifischen Oberfläche steigt allgemein mit der Porendichte, von  $65 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  für PET80-Membranen bis  $487 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  für die AAO-Membranen. Die nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen weisen mit  $1011 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$  die höchste spezifische Oberfläche auf. Dabei korreliert die Größe der berechneten Oberflächenporosität (vgl. Gleichung (18)) mit der spezifischen Oberfläche. Die Oberflächenporosität der PET-KSM ist im Vergleich zu den Aluminiumoxid-Membranen mit Werten bis zu 10 % vergleichsweise klein. Eine Ausnahme bilden hier die PET30-Membranen, die zwar eine höhere BET-Oberfläche als die PET80-Membranen aufweisen, aber dafür eine fünf Mal kleinere Oberflächenporosität haben.

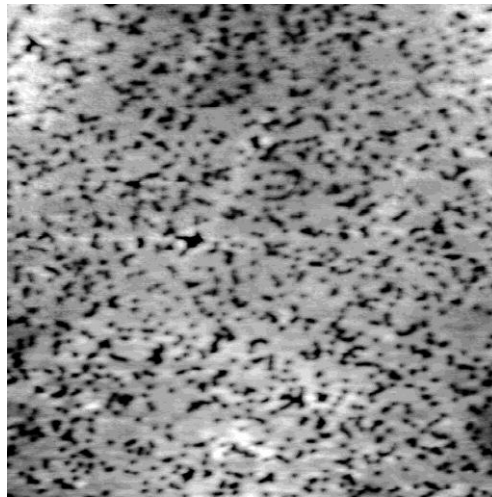
**Tab. 5.1:** Übersicht über die Kenndaten der verwendeten Basismembranen.  $x$  = Membrandicke;  $\phi$  = Oberflächenporosität;  $\rho$  = Porendichte.

Membran- typ	Charge	$x$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\phi$ [%]	$d_{\text{Basis}}$ (REM) [nm]	$d_{\text{Basis}}$ (PMI) [nm]	$\rho$ [ $\text{cm}^{-2}$ ]	$A_{\text{spez}}$ (calc.) [ $\text{cm}^2/\text{cm}^2$ ]	$A_{\text{spez}}$ (BET) [ $\text{cm}^2/\text{cm}^2$ ]
PET80	Ä 89037	8	10	$117 \pm 11$	$111 \pm 2$	$1.1 \times 10^9$	31	65
PET30	Ä 89052-2	8	2	$42 \pm 6$	$35 \pm 1$	$2.5 \times 10^9$	24	103
AAO	k.A.	60	32	$196 \pm 31$	$168 \pm 10$	$5.8 \times 10^9$	460	$487^{[95]}$
Nano- poröse $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Membran	k.A.	40- 47	42	$67 \pm 4$	k.A.	$1.2 \times 10^{10}$	1011	k.A.

### 5.1.4 Rasterkraftmikroskopie

Exemplarisch wurde eine PET80-Basismembran mittels AFM im Kontaktmodus analysiert um Informationen über ihre Oberflächenrauigkeit zu erhalten. Mit Hilfe einer Software zur Datenanalyse konnte die Tiefe der „Mulden“ zwischen den Poren auf der äußeren Membranoberfläche bestimmt werden. Dies ergab eine mittlere Muldentiefe von 5 nm, wobei dieser Wert gleichzeitig auch als ein Maß für die Oberflächenrauigkeit der Membran herangezogen werden kann. Im weiteren Verlauf wird vereinfacht angenommen, dass diese Rauigkeit auch innerhalb der Poren zumindest ähnliche Werte annimmt.

## Ergebnisse



**Abb. 5.4:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer PET80-Basismembranoberfläche (Scanfläche: 50 x 50  $\mu\text{m}$ , im Kontaktmodus gemessen).

### 5.2 Polymeranaloge Funktionalisierung der PET-Membranen

Die polymeranalogen Funktionalisierungen der PET-Membranoberflächen wurden durchgeführt, um einerseits einen Initiator für die SI-ATRP zu immobilisieren und andererseits, um gezielt Oberflächengruppierungen wie z.B. Aminogruppen einzuführen, um die Wechselwirkung zwischen Silica-Nanopartikeln und der Membranoberfläche zu untersuchen. Mit Hilfe von Farbstoffanlagerungen wurden die Carboxyl- und Aminogruppendichten bestimmt. Zeta-Potential-Messungen leisteten einen Beitrag zur elektrokinetischen Charakterisierung der Proben.

#### 5.2.1 Farbstoffanlagerung zur Bestimmung der Carboxyl- und Aminogruppendichte

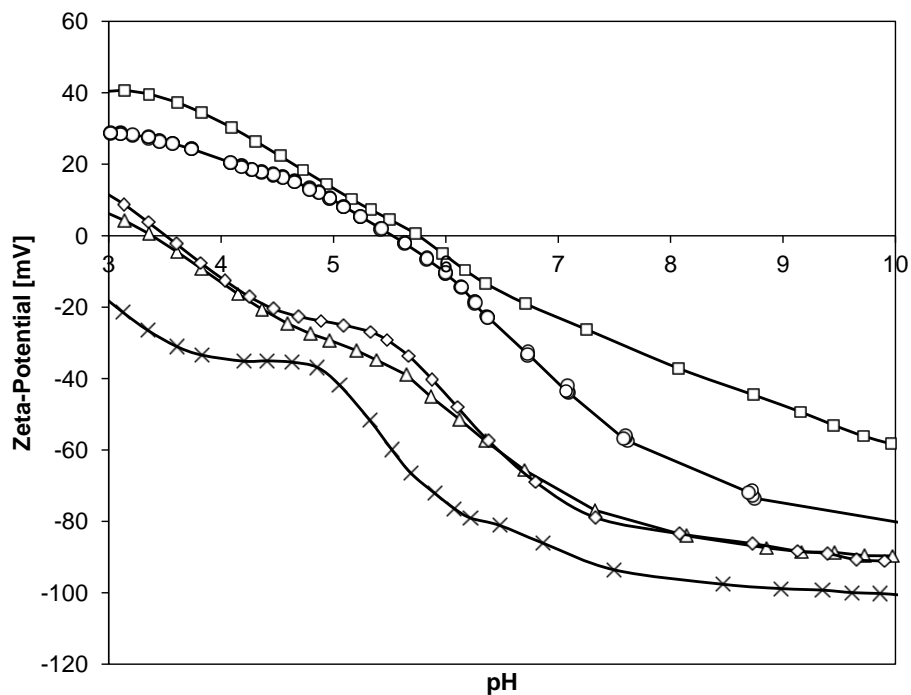
Thioninacetat (287 g/mol) ist ein kationischer Farbstoff, der an negativ geladenen Funktionalgruppen adsorbiert. Die Carboxylgruppendiffichten der PET80-Basismembranen beträgt  $0.1 \text{ nm}^{-2}$  (16 pmol/cm<sup>2</sup>) und erhöhte sich nach der oxidativen Hydrolyse auf  $0.7 \text{ nm}^{-2}$  (113 pmol/cm<sup>2</sup>). Eine Farbstoffanlagerung wurde auch auf den „aminierten“ und mit Ethylgruppen bedeckten Membranoberflächen durchgeführt. Bei beiden Oberflächen waren praktisch keine Carboxylgruppen mehr nachzuweisen, da sich die eluierte Thioninacetat-Konzentration unter der Nachweisgrenze befand (das heißt kleiner als  $0.05 \text{ nm}^{-2}$ ).

Orange II (350 g/mol) ist ein anionischer Farbstoff, der an positiv geladenen Funktionalgruppen adsorbiert. Nach „Aminierung“ der PET80-Membranoberfläche beträgt die Aminogruppendichte  $0.6 \text{ nm}^{-2}$  (96 pmol/cm<sup>2</sup>).

## Ergebnisse

### 5.2.2. Zeta-Potential

Das Zeta-Potential der verschiedenen modifizierten PET80-Membranen wurde zwischen pH 3 und 10 gemessen (siehe Abb. 5.5). Nach der oxidativen Hydrolyse weist die Membranoberfläche eine negativer geladene (-100 mV bei pH 10) Oberfläche auf als die Basismembran (-90 mV bei pH 10), wobei sich der isoelektrische Punkt von pH 3.4 zu 2.2 verschiebt. Die Zeta-Potential-Kurve für die mit Ethylgruppen bedeckte Oberfläche ähnelt dem Profil der Basismembran und hat einen isoelektrischen Punkt bei pH 3.3. Die „aminierte“ Oberfläche weist einen isoelektrischen Punkt bei pH 5.8 auf und ist bei pH 3 mit +40 mV stark positiv geladen. Im Vergleich dazu ist die Membran mit maximaler Initiatorbedeckung positiver geladen als Basis- und oxidierte Membran. Sie weist bei pH 3 ein Zeta-Potential von +29 mV auf und ihr isoelektrischer Punkt befindet sich bei pH 5.5.

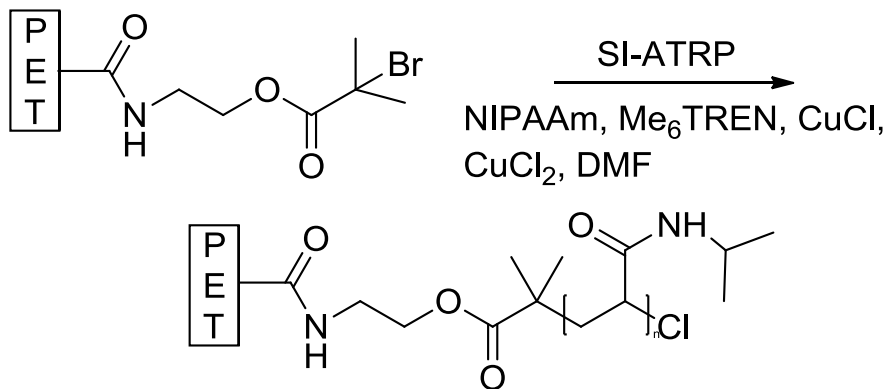


**Abb. 5.5:** Zeta-Potentiale der PET80-Basismembran und funktionalisierten Membranoberflächen in Abhängigkeit des pH-Wertes. X = PET80-Membran nach oxidativer Hydrolyse; ◇ = PET80-Basismembran; □ = PET80-Membran nach „Aminierung“; Δ = Mit Ethylgruppen bedeckte PET80-Membran; ○ = PET80-Membran nach der Initiatorimmobilisierung (maximaler Initiator-Bedeckungsgrad).

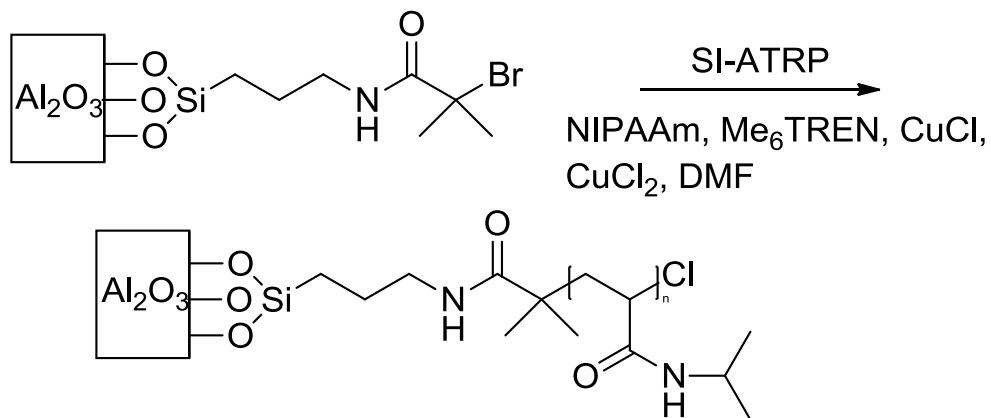
### 5.3 Pfropffunktionalisierungsgrade der Membranen nach oberflächen-initiiert ATRP

Im Anschluss an die Initiatorimmobilisierung wurde die oberflächen-initiierte ATRP durchgeführt und die Pfropffunktionalisierungsgrade (DG) der PET80, PET30, AAO und nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen gravimetrisch bestimmt. Für die PET- und Aluminiumoxid-Membranoberflächen wurden unterschiedliche Initiatorschichten verwendet. Abb. 5.6 zeigt das Schema der SI-ATRP für PET- und Aluminiumoxid-Membranoberflächen.

PET-Membranoberflächen:



Aluminiumoxid-Membranoberflächen:



**Abb. 5.6:** Schema der SI-ATRP, die von endständigen Brominitiatoren auf den PET- und Aluminiumoxid-Membranoberflächen gestartet wird. Für beide Substrate wurde ein identisches Polymerisationssystem verwendet. Das Monomer NIPAAm ist in DMF gelöst und Me<sub>6</sub>TREN komplexiert das Kupferkatalysatorsystem.

Im Fall der PET-Membranen ist der Initiator über eine Esterbindung an die vorfunktionalisierte Membranoberfläche gebunden. Die Aluminiumoxid-Membranen wurden zunächst silanisiert und anschließend der Initiator über eine Amidbindung an die Oberfläche angebunden. Für beide Materialien wurde ein identisches SI-ATRP-System verwendet.

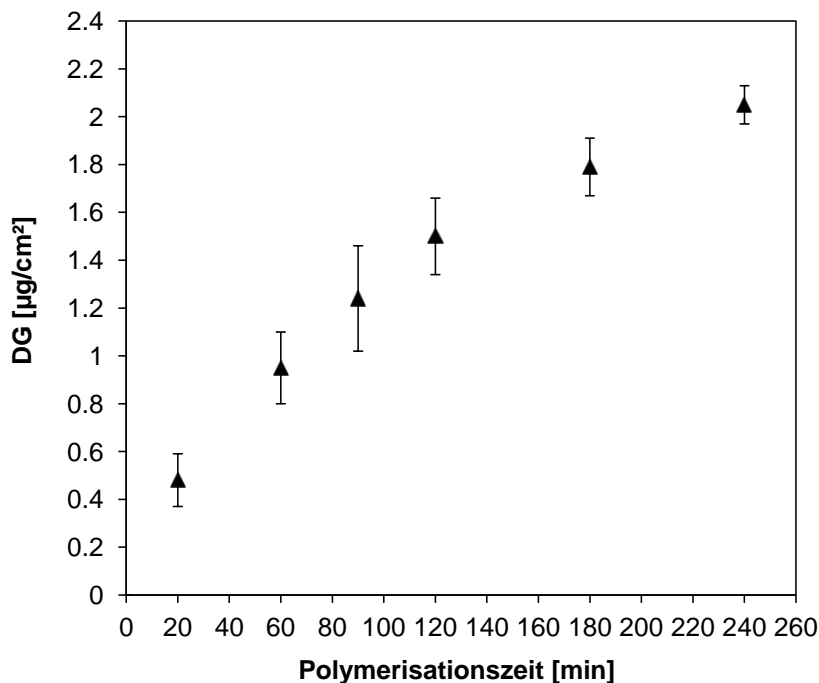
## Ergebnisse

In den nächsten Abschnitten sind die Pfropffunktionalisierungsgrade (DG) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit der Proben aufgetragen, wobei die einzelnen Resultate nach Membrantyp und Porengröße gegliedert sind.

### 5.3.1 Pfropffunktionalisierung der PET80-Membranen

#### 5.3.1.1 Maximale Initiatordichte

Abb. 5.7 zeigt den Verlauf des DG mit der Polymerisationszeit für PET80-Membranen mit maximaler Initiatordichte. In den ersten 20 Minuten ist ein starker Anstieg des PNIPAAm-Kettenwachstums zu erkennen. Danach geht die Kurve in einen streng linearen Bereich über, der sich zwischen 20 und 120 Minuten erstreckt. Zwischen 120 und 180 Minuten flacht die Kurve etwas ab, zeigt aber weiterhin ein signifikantes Polymerwachstum. Jedem Datenpunkt liegen bis zu 25 Proben zugrunde, aus denen ein Mittelwert gebildet wurde. Die Standardabweichungen der einzelnen Datenpunkte bewegen sich zwischen  $0.22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (nach 90 Minuten Polymerisationszeit) und  $0.08 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (nach 240 Minuten Polymerisationszeit).



**Abb. 5.7:** Polymerisationszeit vs. DG für PET80-Membranen mit maximaler Initiatordichte.

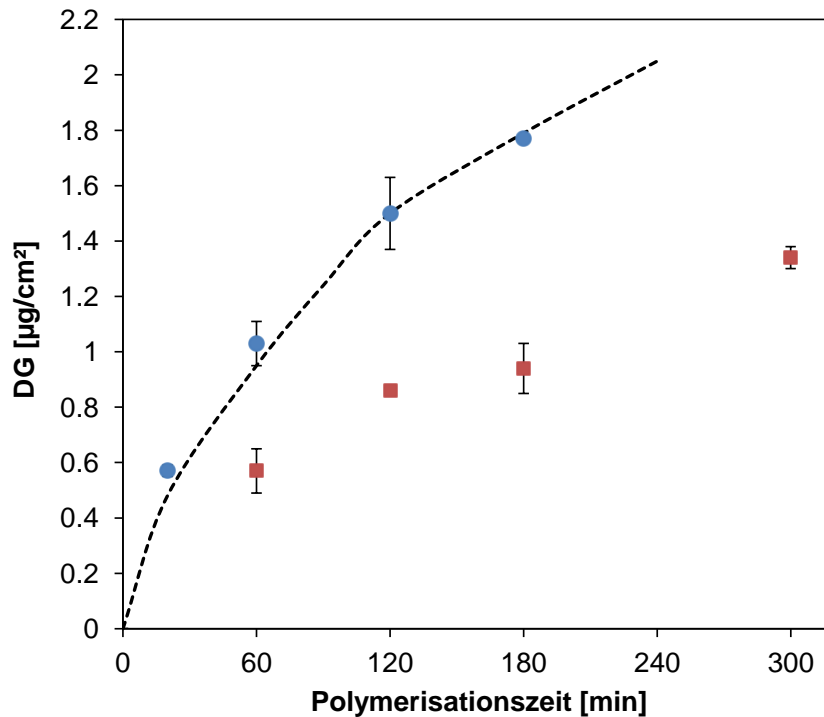


## Ergebnisse

### 5.3.1.2 Reduzierte Initiatorordichten

Die Initiatorordichte wurde bei der Initiatorimmobilisierung über Beimischung von „ATRP inaktivem“ Propionylbromid zum  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid reduziert. Es wurden Mischungen von 50 %  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid zu 50 % Propionylbromid (50 % Initiatorordichte) und 10 %  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid zu 90 % Propionylbromid (10 % Initiatorordichte) angesetzt und damit die Oberflächenkonzentration der Initiatorgruppen dementsprechend verdünnt. Eine ausreichend große Verdünnung hat einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des PNIPAAm-Kettenwachstums. In Abb. 5.8 sind die DG-Kurven in Abhängigkeit der Polymerisationszeit für 50 % und 10 % Initiatorordichte zu sehen. Die Kurve für 50 % Initiatorordichte verläuft nahezu identisch zu der Kurve für die maximale Initiatorordichte. Nach ebenfalls stärkerem Anstieg der Kurve in den ersten 20 Minuten steigt sie danach bis 120 Minuten Polymerisationszeit linear an und beginnt dann abzuflachen. Dabei ist der mittlere DG nach 120 Minuten ( $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) und 180 Minuten ( $1.77 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) genauso groß wie für die maximaler Initiatorordichte. Die PNIPAAm-Kettenwachstumskurve unterscheidet sich erst bei einer Initiatorordichte von 10 % von den beiden anderen Kurven. Der anfängliche Anstieg der Kurve ist weniger steil, so dass nach 60 Minuten Polymerisationszeit ein mittlerer DG von  $0.57 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  erreicht wird. Bei maximaler bzw. 50 % Initiatorordichte beträgt der mittlere DG zu diesem Zeitpunkt schon 0.95 bzw.  $1.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Die PNIPAAm-Kettenwachstumskurve flacht dann im Vergleich zu den höheren Initiatorordichten nach 120 min stärker ab. Die Standardabweichungen bewegen sich zwischen 0.01 und  $0.13 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

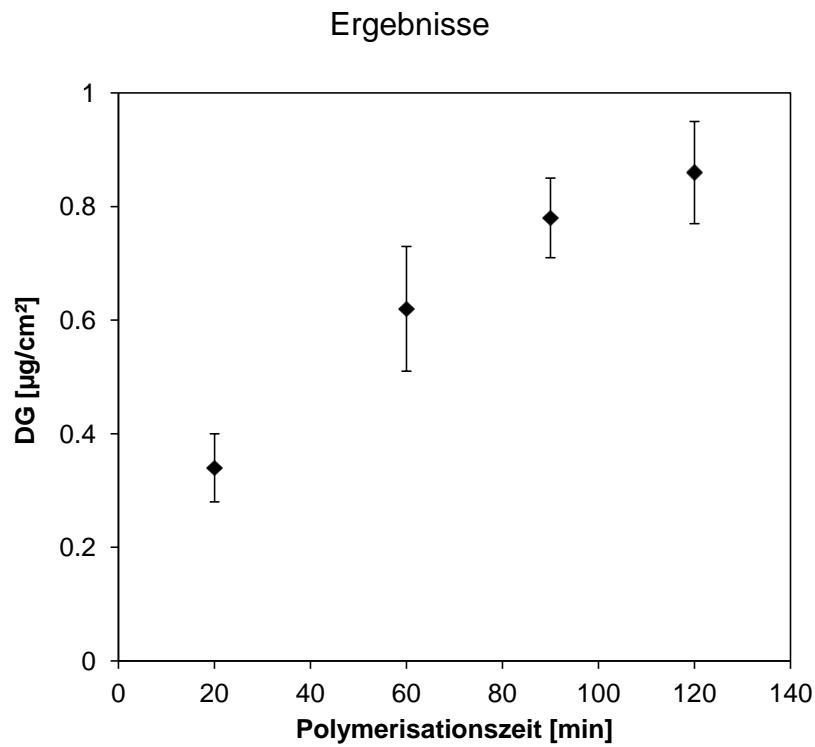
## Ergebnisse



**Abb. 5.8:** Polymerisationszeit vs. DG für PET80-Membranen mit reduzierter Initiator-dichte. ● = 50 % Initiator-dichte; ■ = 10 % Initiator-dichte. Zum Vergleich zeigt die gestrichelte Linie den Verlauf des DG der PET80-Membranen, die mit maximaler Initiator-dichte funktionalisiert wurden.

### 5.3.2 Pfropffunktionalisierung der PET30-Membranen

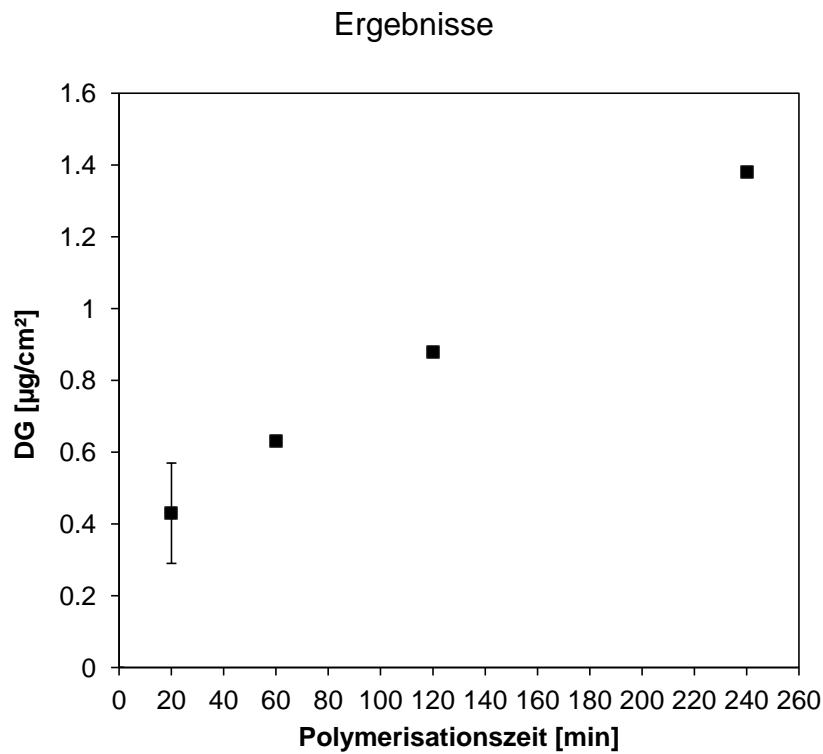
Abb. 5.9 zeigt den DG-Verlauf für PET30-Membranen mit maximaler Initiator-dichte. Die PNIPAAm-Konzentration für die SI-ATRP betrug 0.5 mol/L, also die Hälfte im Vergleich zur Funktionalisierung der PET80-Membranen. Der Verlauf der Kettenwachstumskurve des PNIPAAm ähnelt der der PET80-Membranen, wobei die mittleren DG-Werte generell niedriger sind. Nach 120 Minuten Polymerisationszeit beispielsweise liegt der DG bei 0.86 µg/cm², also 43 % niedriger. Zwischen 90 und 120 Minuten ist ein deutliches Abklingen des PNIPAAm-Wachstums zu erkennen. Die Standardabweichung liegt je nach Datenpunkt zwischen 0.06 und 0.11 µg/cm², wobei die Mittelwerte aus bis zu 12 Proben gebildet wurden.



**Abb. 5.9:** Polymerisationszeit vs. DG für PET30-Membranen mit maximaler Initiator-dichte.

### 5.3.3 Anodisch oxidierte Aluminiumoxid-Membranen

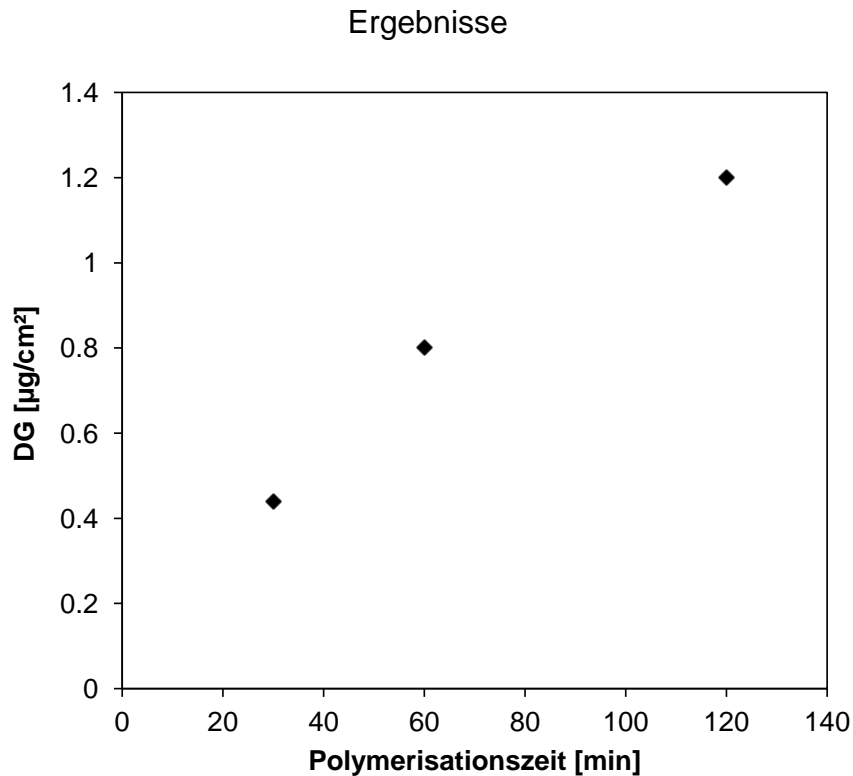
In Abb. 5.10 ist der DG als Funktion der Polymerisationszeit für AAO-Membranen mit maximaler Initiator-dichte aufgetragen. Wie bei den PET-Membranen findet in den ersten 20 Minuten ein starker Anstieg des Polymer-Wachstums bis auf einen Wert von  $0.43 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  statt. Anschließend erfolgt ein lineares Wachstum der PNIPAAm-Ketten auf der Membranoberfläche und den Porenwänden.



**Abb. 5.10:** Polymerisationszeit vs. DG für AAO-Membranen mit maximaler Initiator-dichte.

#### 5.3.4 Nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen

Das Wachstum der PNIPAAm-Ketten auf der Oberfläche der nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen mit maximaler Initiator-dichte wird in Abb. 5.11 gezeigt. Die einzelnen Werte stammen aus einer Probenreihe, bei denen die drei Membranen unterschiedliche Dicken aufwiesen. Die Dicke ist bei der Probe nach 30 Minuten 40  $\mu\text{m}$ , bei der Probe nach 60 Minuten 46  $\mu\text{m}$  und bei der Probe nach 120 Minuten 47  $\mu\text{m}$ . Bis zu einer Polymerisationszeit von 60 Minuten erfolgt ein gleichmäßiges PNIPAAm-Wachstum, welches anschließend abflacht. Nach 120 Minuten wird mit 1.2  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  ein mit PET80-Membranen (1.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  nach 120 Minuten) vergleichbarer Funktionalisierungsgrad erzielt.



**Abb. 5.11:** Polymerisationszeit vs. DG für nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen.

#### 5.4 Charakterisierung der funktionalisierten Membranen

Die PET80-g-PNIPAAm-Membranen wurden sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand charakterisiert um die erfolgreiche Funktionalisierung nachzuweisen.

##### 5.4.1 FT-IR ATR Spektroskopie

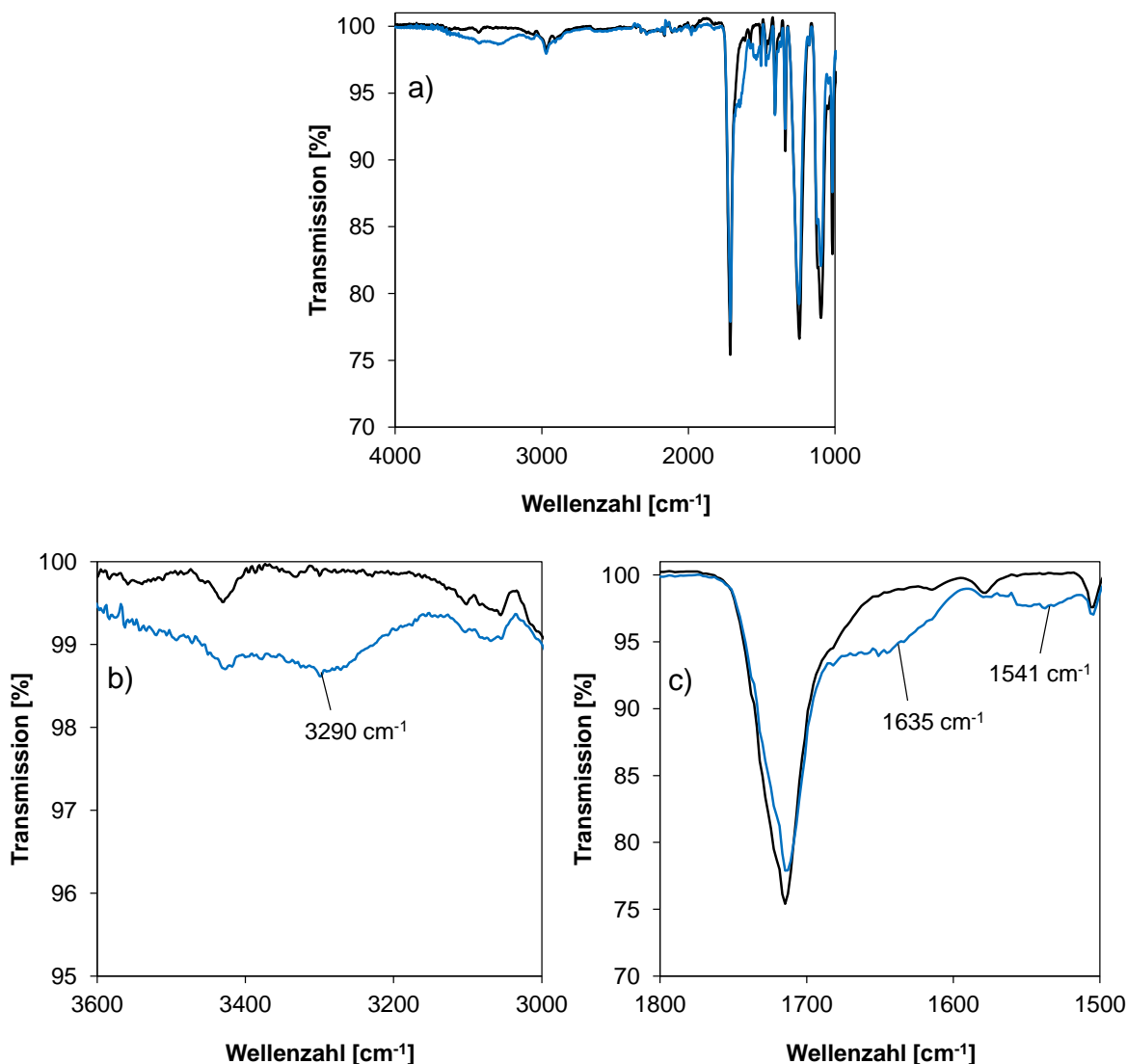
Um die erfolgreiche Pfropfung des PNIPAAm von der Membranoberfläche zu bestätigen, wurden sowohl für die PET80 als auch AAO-Membranen FT-IR ATR Spektren der Basismembranen und funktionalisierten Membranen aufgenommen.

##### 5.4.1.1 PET80-Membranen

In Abb. 5.12 sind die FT-IR ATR Spektren einer PET80-Basismembran und einer PET80-g-PNIPAAm Membran mit einem DG von  $2.14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  zu sehen. Dieser DG entspricht einer trockenen Schichtdicke von 19 nm. Abb. 5.12a) zeigt die beiden Gesamtspektren im Vergleich, wobei bei der Basismembran die Carbonyl-Valenzschwingung bei  $1714 \text{ cm}^{-1}$  und die aliphatische C-H Valenzschwingung bei  $2968 \text{ cm}^{-1}$  deutlich zu sehen sind. Das Spektrum der funktionalisierten Membran zeigt weiterhin die deutlichen Peaks des Basismaterials, unterscheidet sich aber von der Basismembran durch drei zusätzliche Peaks. Die Teilabbildungen Abb. 5.12b) und c) zeigen Ausschnitte aus dem Gesamtspektrum und machen deutlich, dass ein breiter

## Ergebnisse

Peak bei  $3290\text{ cm}^{-1}$ , charakteristisch für die N-H Valenzschwingung, und ein Doppelpeak bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  und  $1541\text{ cm}^{-1}$  hinzugekommen sind. Der erstgenannte Peak lässt sich der C=O-Valenzschwingung (Amid I) zuordnen und der letztgenannte Peak ist hauptsächlich charakteristisch für die C-N-H-Deformationsschwingung (Amid II)<sup>[96]</sup>.

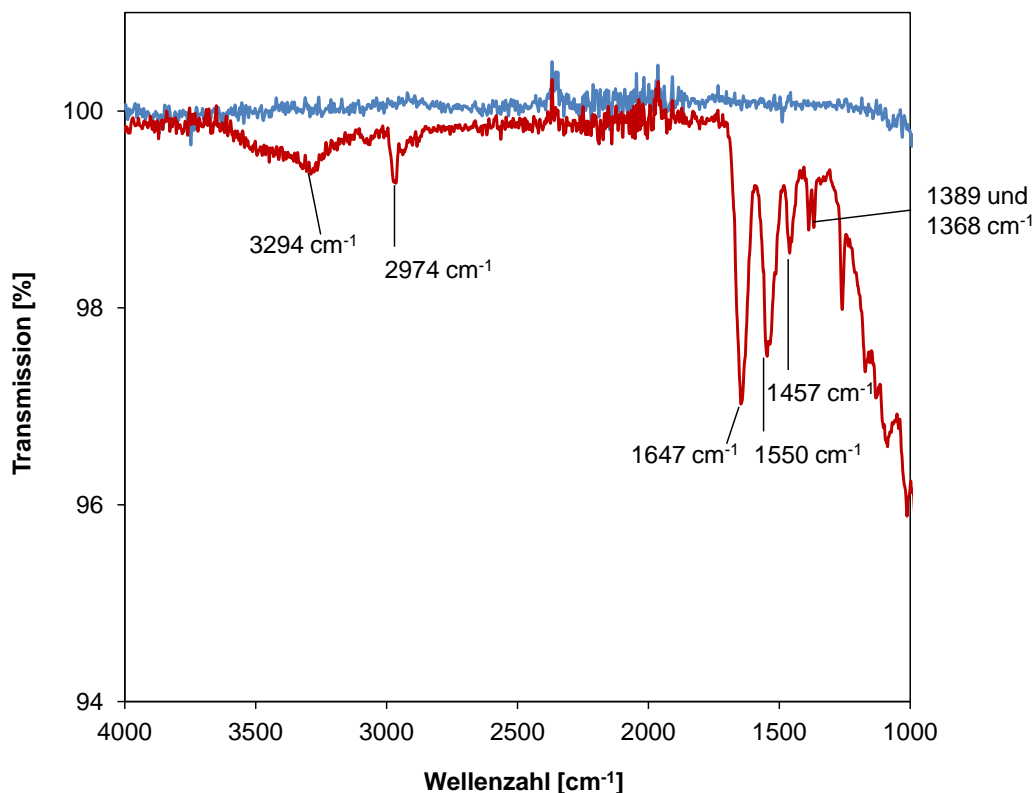


**Abb. 5.12:** FT-IR ATR Spektrum einer PET80-Basismembran (schwarze Kurve) und einer PET80-g-PNIPAAm Membran (blaue Kurve). a) Komplettes Spektrum zwischen  $4000$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$ ; b) und c) Ausschnitte des Spektrums zur Verdeutlichung der charakteristischen Amid I und II Peaks.

## Ergebnisse

### 5.4.1.2 AAO-Membranen

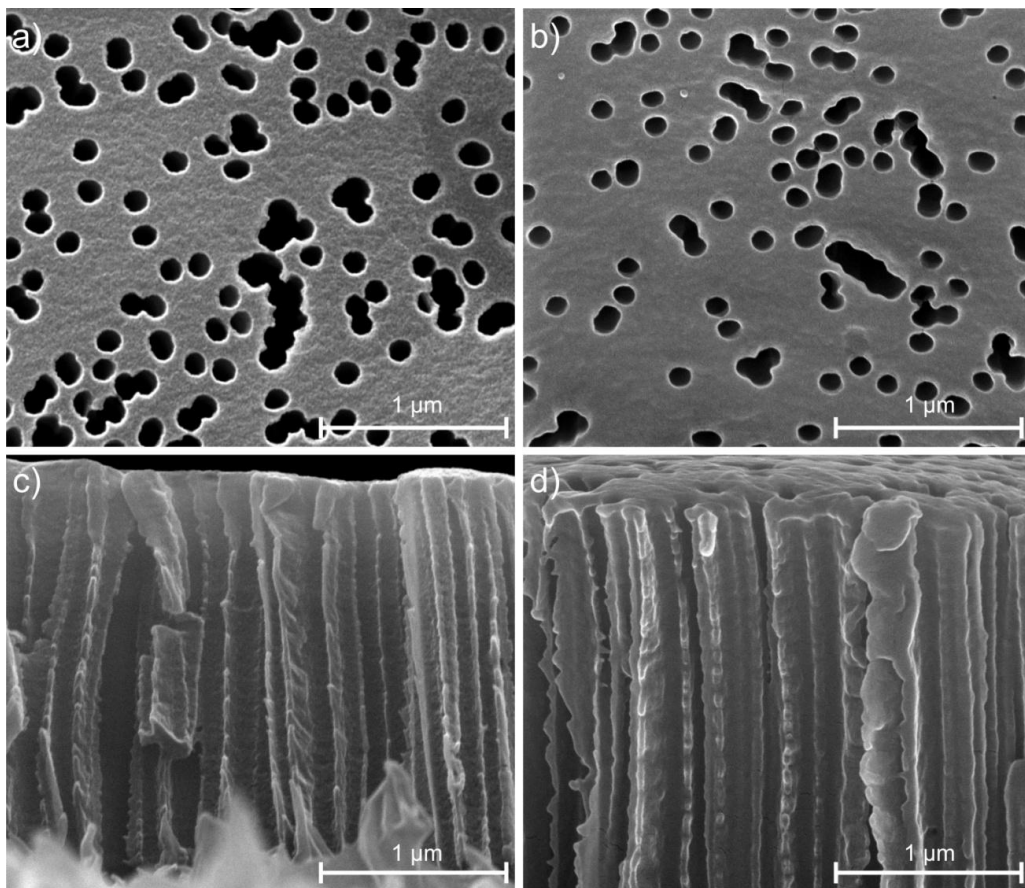
Im Gegensatz zu den PET80-Basismembranen zeigen die anorganischen AAO-Membranen keine IR-Banden (vgl. Abb. 5.13). Das Spektrum der funktionalisierten Membranen zeigt deutliche Banden, die für die PNIPAAm-Schicht charakteristisch sind. Die breite Bande bei  $3294\text{ cm}^{-1}$  rührt von der N-H-Valenzschwingung der Amidfunktion des PNIPAAm, während der Doppelpeak bei  $1647\text{ cm}^{-1}$  und  $1550\text{ cm}^{-1}$ , wie bei den funktionalisierten PET80-Membranen, den Amid I und II Peaks zugeordnet werden kann. Der Peak bei  $1457\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung der Isopropylgruppen des PNIPAAm, während sich die Peaks bei  $1389$  und  $1368\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung zuordnen lassen<sup>[96]</sup>. Diese drei letztgenannten Peaks konnten aufgrund des intensiven Hintergrunds bei den funktionalisierten PET-Membranen nicht gefunden werden. Der Peak bei  $2974\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die aliphatische C-H Valenzschwingung.



**Abb. 5.13:** FT-IR ATR Spektrum einer AAO Basismembran (blaue Kurve) und einer AAO-g-PNIPAAm Membran (rote Kurve).

#### 5.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Abb. 5.14 zeigt eine PET80-g-PNIPAAm Membran mit einem DG von  $1.46 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  im Vergleich zu einer Basismembran. Dieser DG entspricht einer trockenen PNIPAAm-Schichtdicke von 13 nm. Die Teilbilder a) und b) zeigen jeweils die äußere Membranoberfläche. Im Vergleich zur Basismembran wird deutlich, dass die Poren der funktionalisierten Membranen nicht durch das aufgepfropfte Polymer verstopft worden sind und sich keine zusätzliche, dickere PNIPAAm-Schicht auf der Oberfläche gebildet hat. Beide Membranen ähneln sich stark in ihrer Morphologie. Dabei sieht die Oberfläche der PET80-g-PNIPAAm Membran glatter aus als die Basismembran. Die Teilbilder c) und d) vergleichen den Querschnitt der Basismembran mit dem der funktionalisierten Membran. Hier wird noch deutlicher, dass die Poreneingänge der funktionalisierten Membran frei sind und es zu keinen Verengungen durch die Funktionalschicht gekommen ist. Insgesamt zeugen die REM-Aufnahmen von einer homogenen Verteilung der PNIPAAm-Schicht auf der Membranoberfläche.



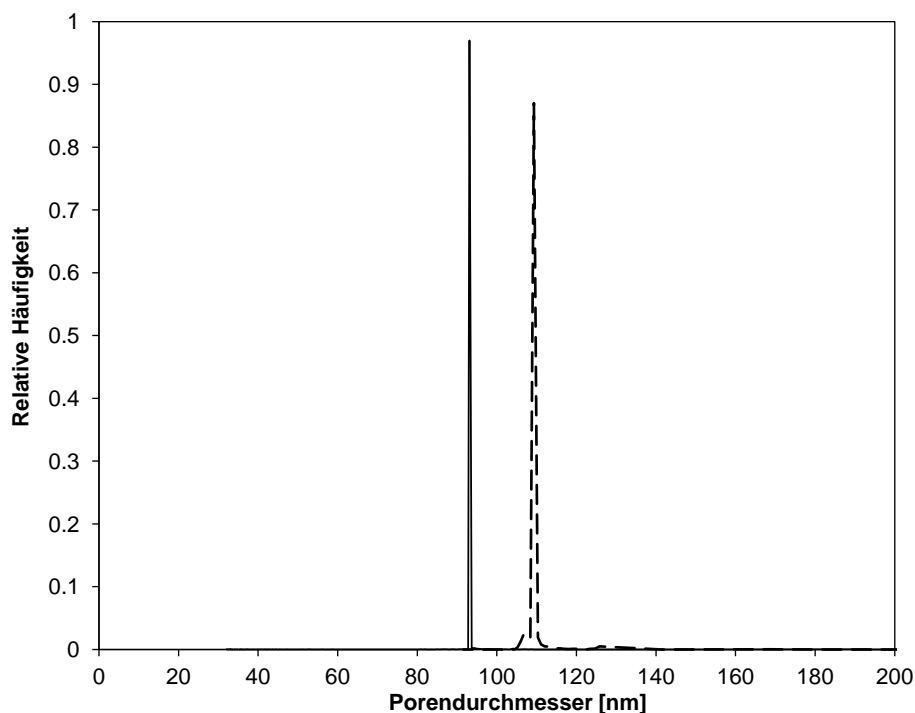
**Abb. 5.14:** REM-Aufnahme einer PET80-Basismembran a) Oberfläche und c) Querschnitt und einer PET80-g-PNIPAAm Membran b) Oberfläche und d) Querschnitt (alle mit 100 000-facher Vergrößerung).



## Ergebnisse

### 5.4.3 Permporometrie

Exemplarisch wurde die Porengrößenverteilung einer PET80-*g*-PNIPAAm Membran im Vergleich zu einer Basismembran bestimmt. Der mittlere Porendurchmesser einer Basismembran beträgt 111 nm. Nach einer SI-ATRP von drei Stunden wurde der mittlere Porendurchmesser der trockenen Membran um 18 nm auf 93 nm reduziert. Auf den Porenwänden entspricht dies einer trockenen PNIPAAm-Schichtdicke von 9 nm. Im Vergleich zur Basismembran zeigt die funktionalisierte Membran weiterhin eine für Kernspurmembranen typische enge Porengrößenverteilung.



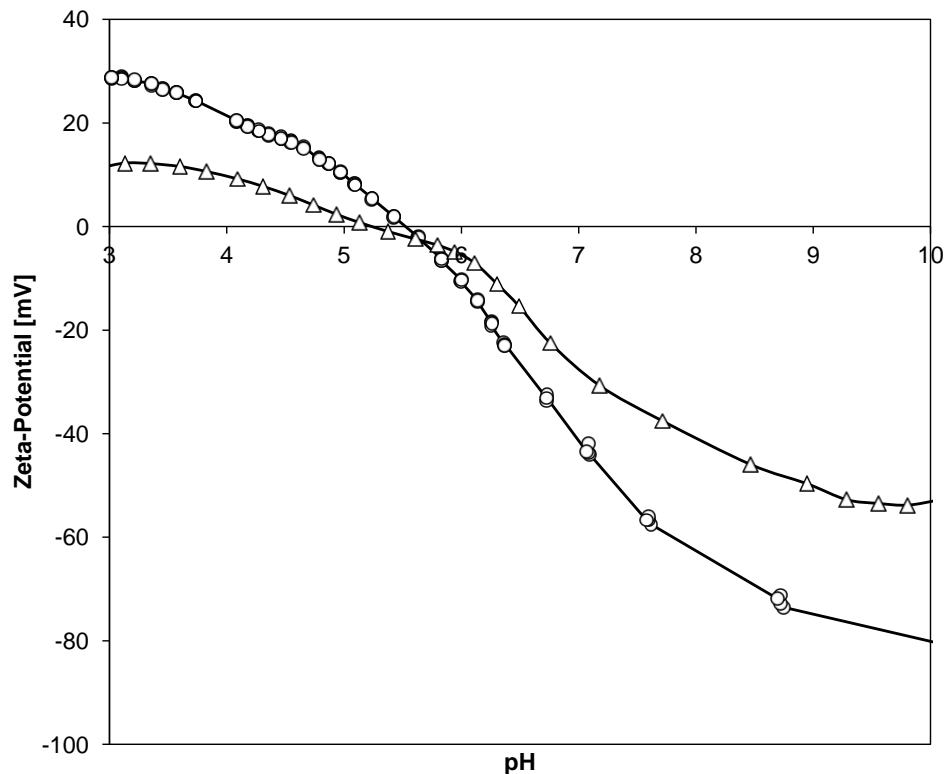
**Abb. 5.15:** Porengrößenverteilung einer PET80-Basismembran (gestrichelte Linie) im Vergleich zu einer PET80-*g*-PNIPAAm Membran (nach drei Stunden Polymerisationszeit,  $DG = 1.52 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , durchgezogene Linie).

### 5.4.4 Zeta-Potential

Zur elektrokinetischen Charakterisierung wurde das Zeta-Potential einer PET80-*g*-PNIPAAm Membran mit einem  $DG$  von  $1.96 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (18 nm trockene Schichtdicke) zwischen pH 3 und 10 gemessen. Da die Messzelle keine Einstellung der Messtemperatur erlaubte, konnte das Zeta-Potential der Membran nur bei 23°C gemessen werden, also der Temperatur, bei der sich die PNIPAAm-Ketten im gequollenen Zustand befinden. Der isoelektrische Punkt der funktionalisierten Membran ist im Vergleich zur Membran mit Initiator nur 0.3 Einheiten niedriger (pH 5.2). Bei pH 10 beträgt das Zeta-Potential -53 mV und für die Membran mit Initiator liegt es bei -81 mV.

## Ergebnisse

Das Zeta-Potential der funktionalisierten Membran ist bis etwa pH 5.9 höher, danach flacht die Kurve stärker ab. Bei pH 3 beträgt das Zeta-Potential +12 mV, während das der Membran mit Initiator schon bei +29 mV liegt.



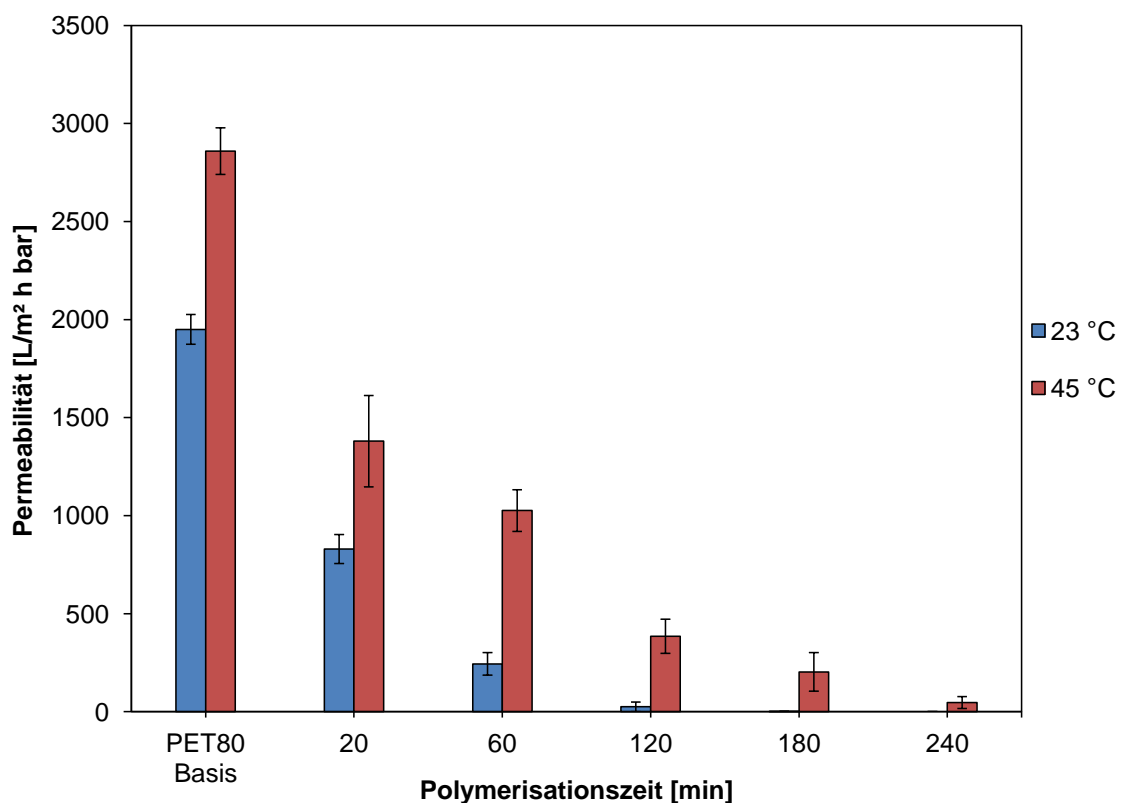
**Abb. 5.16:** Zeta-Potential-Kurve einer PET80-g-PNIPAAm Membran ( $\Delta$ ) im Vergleich zu einer PET80 Membran mit maximaler Initiator-dichte ( $\circ$ ).

### 5.4.5 Hydrodynamische Schichtdicken, hydrodynamische Porendurchmesser und Permeabilitäten

Durch Messung des Wasserflusses bei definierter Temperatur und transmembranem Druck können die funktionalisierten Membranen hydrodynamisch charakterisiert werden. Die Permeabilitäten der Membranen sind bei 23 und 45 °C direkt aus den Experimenten zugänglich. Aus den Modellberechnungen mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille ergeben sich dann sowohl die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser als auch die Schichtdicken des PNIPAAm auf der Membranoberfläche. Die trockene Schichtdicke wird gemäß Gleichung (15) bei Annahme einer glatten Oberfläche abgeschätzt.

5.4.5.1 PET80-*g*-PNIPAAm*Maximale Initiator-dichte*

Abb. 5.17 gibt einen Überblick über den Einfluss des temperaturabhängigen Schalteffektes auf die Permeabilität. Die mittleren Permeabilitäten der Basismembranen dienen als Vergleich zu denen der funktionalisierten Membranen. Bei 23 °C beträgt die Permeabilität 1950 L/m<sup>2</sup> h bar, während es bei 45 °C durch die Verringerung der dynamischen Viskosität des Wassers von 0.936 g/m s auf 0.596 g/m s 2859 L/m<sup>2</sup> h bar sind. Mit steigender Polymerisationszeit bzw. gepfropfter Kettenlänge nimmt die Permeabilität der funktionalisierten Membranen sowohl bei 23 °C als auch bei 45 °C ab. Nach 20 Minuten lässt sich die Permeabilität von 830 L/m<sup>2</sup> h bar bei 23 °C auf 1380 L/m<sup>2</sup> h bar bei 45 °C schalten. Die Unterschiede werden mit zunehmenden Grad der Funktionalisierung größer. Während nach 120 Minuten die Permeabilität bei 45 °C um den Faktor 15 höher ist als bei 23 °C, ist sie nach 180 Minuten um das 203-fache höher.

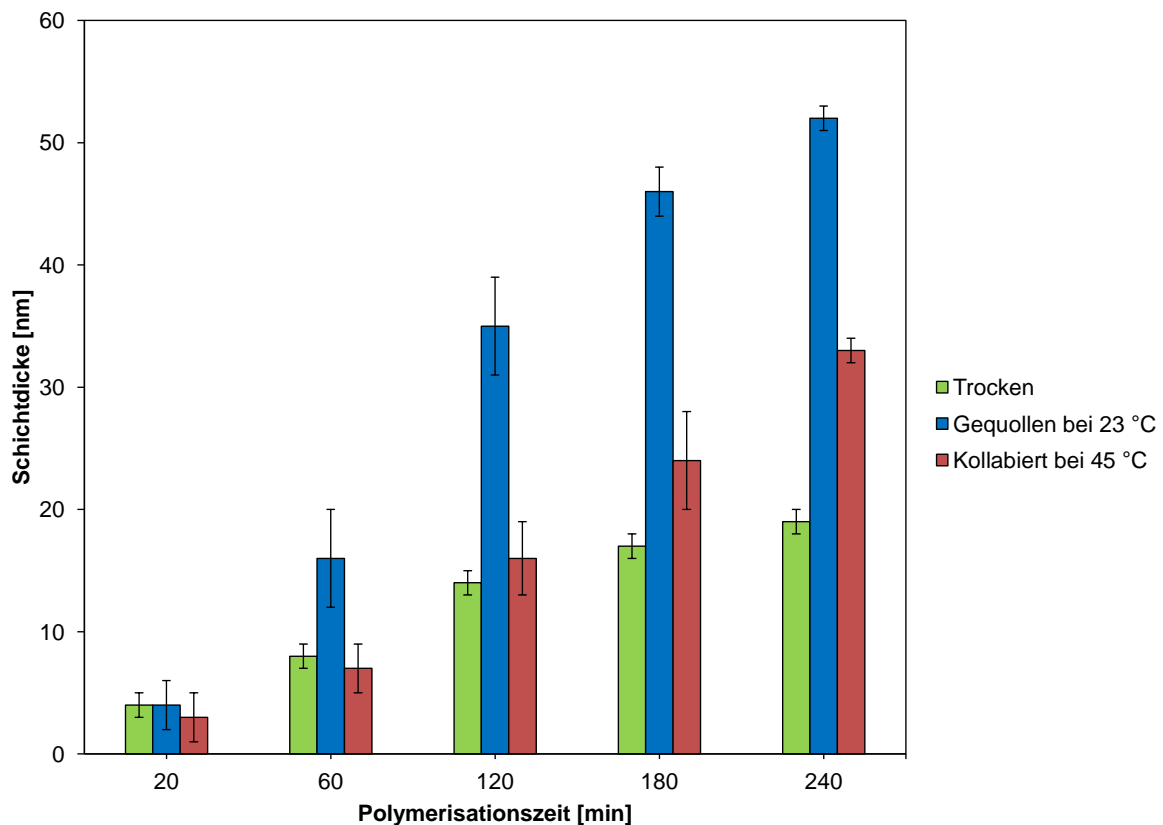


**Abb. 5.17:** Permeabilität der PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen als Funktion der Polymerisationszeit.

Die trockenen, gequollenen und kollabierten Schichtdicken der PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte sind in Abhängigkeit von der ATRP-Zeit in Abb. 5.18 zu sehen. Die trockenen Schichtdicken werden unter Annahme einer glatten

## Ergebnisse

Membranoberfläche, unter Berücksichtigung der Masse des gepfropften PNIPAAm und einer Bulk-Dichte von  $1.1 \text{ g/cm}^3$  für die PNIPAAm-Schicht abgeschätzt. Entsprechend des Verlaufes der DG-Kurve (vgl. Abb. 5.7) steigt die trockene Schichtdicke zwischen 20 und 120 Minuten Polymerisationszeit kontinuierlich. Danach kommt es zu einer Verlangsamung des Wachstums der Polymerketten. Die gequollenen Schichtdicken bei  $23^\circ\text{C}$  steigen in diesem Zeitraum linear an und flachen dann ebenfalls ab. Der Quotient aus gequollener und trockener Schichtdicke ergibt den Quellgrad der PNIPAAm-Schicht für die Proben bei den jeweiligen Polymerisationszeiten (vgl. Tab. 5.2). Nach 120 Minuten z.B. beträgt die mittlere PNIPAAm-Schichtdicke  $35 \text{ nm}$ , während die mittlere trockene Schichtdicke bei  $14 \text{ nm}$  liegt. Daraus ergibt sich ein Quellgrad von 2.5. Die Quellgrade steigen mit der Polymerisationszeit zwischen 20 und 120 Minuten an. Anschließend bleibt der Wert bei 180 und 240 Minuten konstant.



**Abb. 5.18:** Trockene, gequollene und kollabierte PNIPAAm-Schichtdicken als Funktion der Polymerisationszeit für PET80-Membranen mit maximaler Initiator-dichte. Zur Bestimmung der Mittelwerte und Standardabweichungen wurden mindestens zehn Proben herangezogen.

Die Schalteffekte für die funktionalisierten Membranen werden aus den Quotienten der gequollenen Schichtdicken bei  $23^\circ\text{C}$  und den kollabierten Schichtdicken bei  $45^\circ\text{C}$  bestimmt (vgl. Tab. 5.2). Der mittlere Schalteffekt ist für die Membranproben nach 20 Minuten Polymerisation klein und mit einem großen Fehler behaftet. Er steigt auf

## Ergebnisse

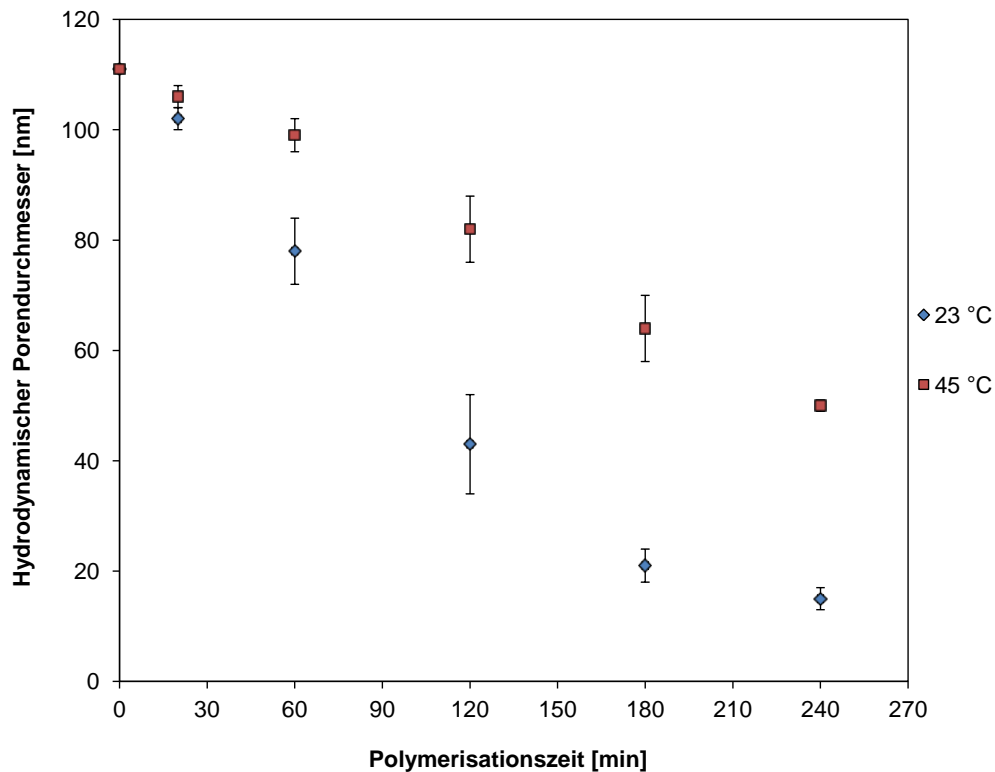
einen mittleren Wert von 2.3 bzw. 2.2 nach 60 bzw. 120 Minuten. Anschließend nimmt er mit steigender PNIPAAm-Kettenlänge ab, das bedeutet der Schalteffekt ist nach 180 Minuten mit 1.9 kleiner und nach 240 Minuten nimmt er nur noch einen Wert von 1.5 an. Nach 20, 60 und 120 Minuten Polymerisationszeit nehmen die kollabierten Schichtdicken nahezu den Wert der abgeschätzten trockenen Schichtdicken an. Nach 120 Minuten beträgt die mittlere kollabierte Schichtdicke beispielsweise 16 nm, während die mittlere trockene Schichtdicke 14 nm beträgt. Mit zunehmender Polymerisationszeit bzw. Kettenlänge nimmt die Dicke der kollabierten Schicht gegenüber der trockenen zu. Nach 180 Minuten ist die kollabierte Schichtdicke 41 % größer als die trockene und nach 240 Minuten 63 %

**Tab. 5.2:** Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken der PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte und die aus ihnen berechneten Quellgrade und temperaturabhängige Schalteffekte. Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden aus zehn Proben je Polymerisationszeit bestimmt.  $h_{23, 45^\circ\text{C}}$  = Hydrodynamische Schichtdicke bei 23 bzw. 45 °C.

ATRP-Zeit [min]	$l_{\text{trocken}}$ [nm]	$h_{23^\circ\text{C}}$ [nm]	$h_{45^\circ\text{C}}$ [nm]	Quellgrad	Schalteffekt
20	$4 \pm 1$	$4 \pm 2$	$3 \pm 2$	$1 \pm 0.4$	$1.3 \pm 1$
60	$8 \pm 1$	$16 \pm 4$	$7 \pm 2$	$2 \pm 0.3$	$2.3 \pm 0.2$
120	$14 \pm 1$	$35 \pm 4$	$16 \pm 3$	$2.5 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.3$
180	$17 \pm 1$	$46 \pm 2$	$24 \pm 4$	$2.7 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.2$
240	$19 \pm 1$	$48 \pm 1$	$31 \pm 1$	$2.5 \pm 0.3$	$1.5 \pm 0.1$

Die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser der PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte sind in Abb. 5.19 dargestellt. Ausgehend vom mittleren Porendurchmesser der Basismembran nimmt der mittlere hydrodynamische Porendurchmesser bei 23 °C bis zu einer Polymerisationszeit von 180 Minuten linear ab. Die Steigung der Kurve für die hydrodynamischen Porendurchmesser bei 45 °C ist um die Hälfte kleiner und verläuft ebenfalls linear. Beispielsweise lassen sich die Poren nach einer Polymerisationszeit von 120 Minuten von 43 nm bei 23 °C auf 82 nm bei 45 °C öffnen. Mit zunehmender Kettenlänge vergrößert sich auch die Schaltbarkeit der Poren. Nach 180 Minuten Polymerisationszeit lassen sich die Poren von 21 nm bei 23 °C auf 64 nm bei 45°C schalten.

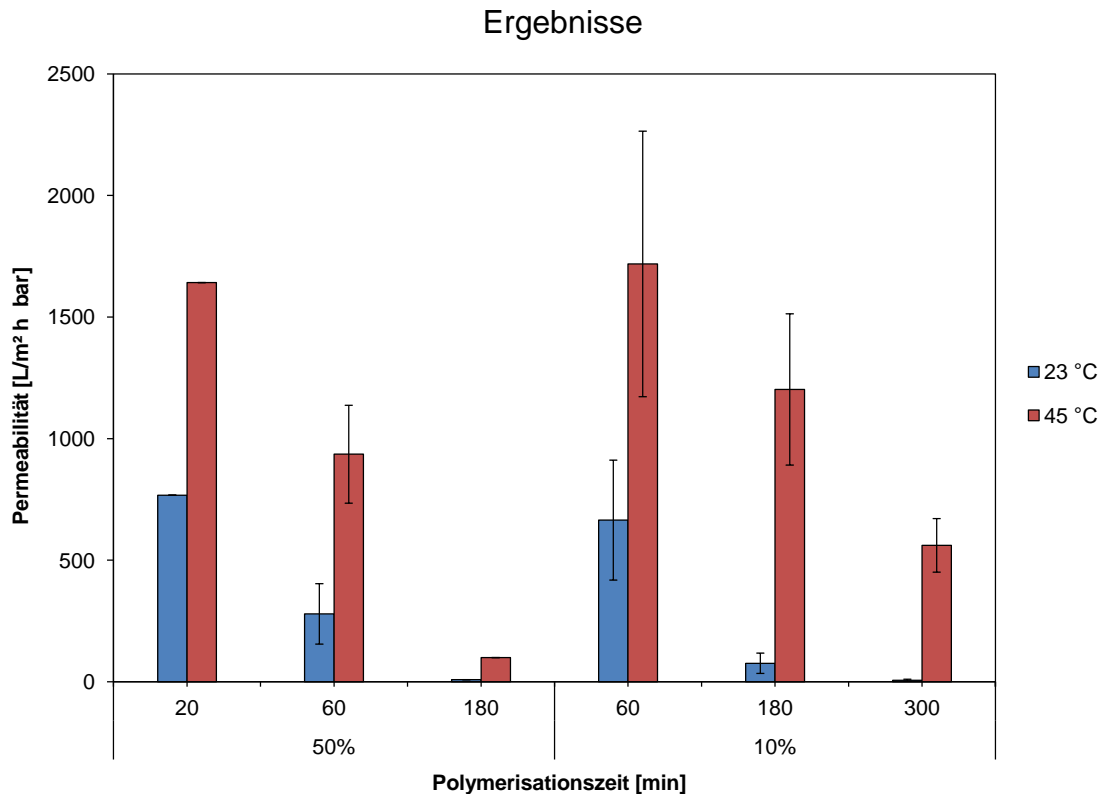
## Ergebnisse



**Abb. 5.19:** Hydrodynamische Porendurchmesser der PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiatordichte als Funktion der Polymerisationszeit.

### Reduzierte Initiatordichte

Die Permeabilitäten der PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit reduzierten Initiatordichten sind in Abb. 5.20 gezeigt. Da sich die Schichtdicken und Schalteffekte der Membranen mit 100 und 50 % Initiatordichte ähneln, ähneln sich auch ihre Permeabilitäten. Nach 60 Minuten SI-ATRP lässt sich die Permeabilität für 100 % Initiatordichte von 244 L/m<sup>2</sup> h bar bei 23 °C auf 1026 L/m<sup>2</sup> h bar bei 45 °C erhöhen. Für 50 % Initiatordichte ändert sich die Permeabilität nach gleicher Polymerisationszeit von 279 L/m<sup>2</sup> h bar bei 23 °C auf 936 L/m<sup>2</sup> h bar bei 45 °C. Die Schaltbarkeit der Permeabilität ist für die Membranen mit 10 % Initiatordichte höher, nach 180 Minuten Polymerisationszeit lässt sie sich von 76 auf 1202 L/m<sup>2</sup> h bar schalten. Dies entspricht einer vier Mal höheren Änderung hinsichtlich der Permeabilität der Membranen.



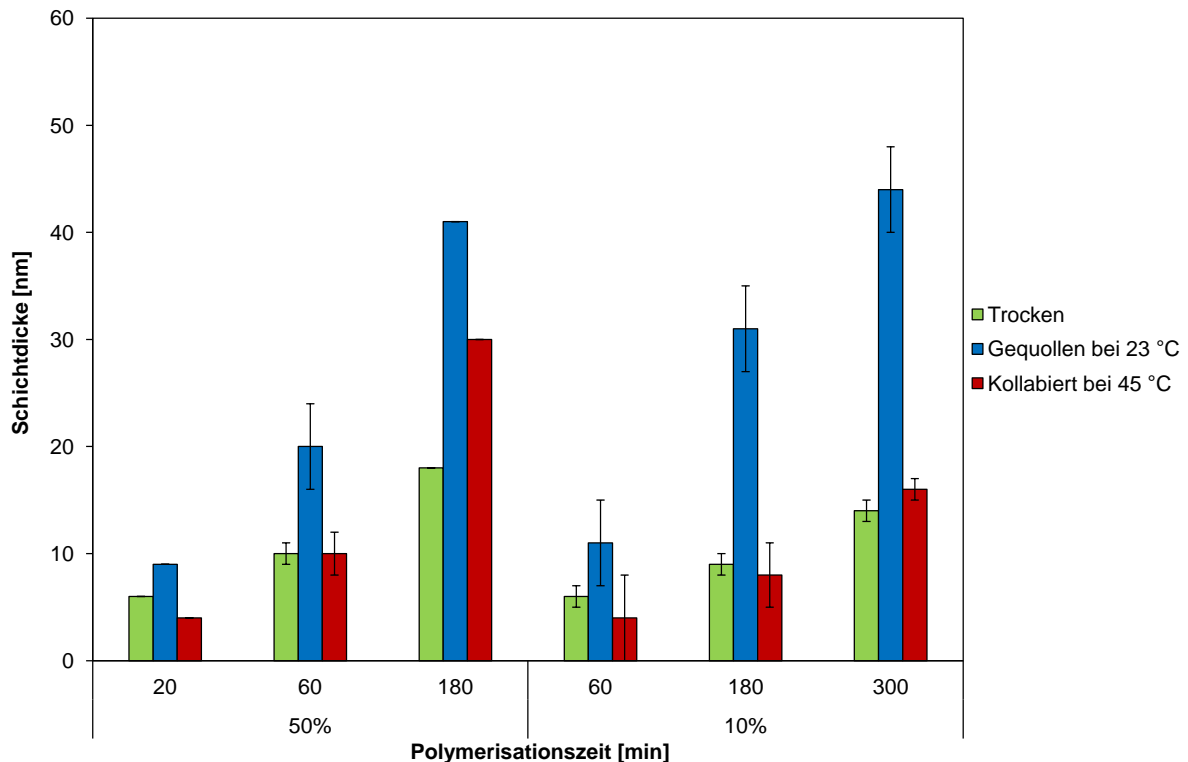
**Abb. 5.20:** Permeabilität der PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit reduzierter Initiator-dichte als Funktion der Polymerisationszeit. Die Permeabilität der Basismembran bei 23 und 45 °C ist in Abb. 5.17 gezeigt.

Abb. 5.21 zeigt die trockenen, gequollenen und kollabierten Schichtdicken für PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit einer reduzierten Initiator-dichte von 50 % bzw. 10 % funktionalisiert wurden. Die trockenen Schichtdicken der Membranen mit 50 % Initiator-dichte verhalten sich wie die der Membranen mit maximaler Initiator-dichte. Beispielsweise werden nach 180 Minuten bei einer Initiator-dichte von 100 % 17 nm trockene Schichtdicke erreicht und im Vergleich dazu 18 nm bei 50 %. Die geringe Abweichung liegt im Fehlerbereich. Auch die Quellgrade (vgl. Tab. 5.3) liegen im gleichen Bereich. So betrug der Quellgrad nach 60 Minuten 2.2, während er bei maximaler Initiator-dichte bei 2 lag. Der Quellgrad nach 20 Minuten liegt mit 1.6 höher als bei maximaler Initiator-dichte, wo er bei 1 lag.

Mit Ausnahme der Probe nach 60 Minuten Polymerisationszeit weichen die temperaturabhängigen Schalteffekte etwas von den Proben mit maximaler Initiator-dichte ab. Nach 20 Minuten beträgt der Schalteffekt 2.3 und ist somit um 77 % höher. Im Gegensatz dazu liegt der Schalteffekt nach 60 Minuten bei 2.1, während er für die maximale Initiator-dichte 2.3 betrug. Dagegen ist der Schalteffekt nach 180 Minuten bei einem Wert von 1.4 niedriger als für die maximale Initiator-dichte, wo er 1.9 betrug. Auffällig ist auch hier, dass die trockene Schichtdicke bei höherem DG, wie nach 180 Minuten Polymerisationszeit, kleiner ist als die kollabierte Schichtdicke. Zusammenfassend gesehen verhalten sich die Proben mit maximaler und 50 %

## Ergebnisse

Initiatordichte mit Einschränkungen bei kurzer und langer Polymerisationszeit aber ähnlich.



**Abb. 5.21:** Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit 50 (linke Seite) und 10 % Initiator-dichte (rechte Seite) als Funktion der Polymerisationszeit.

Bei noch kleinerer Initiator-dichte von 10 % lassen sich wesentliche Unterschiede im Quell- und Schaltverhalten ausmachen. Die trockenen Schichtdicken sind bei gleicher Polymerisationszeit niedriger als für die höheren Initiator-dichten. Nach einer Polymerisationszeit von 180 Minuten beträgt die trockene Schichtdicke 9 nm. Im Vergleich dazu liegen die trockenen Schichtdicken mit maximaler und 50 % Initiator-dichte bei 17 bzw. 18 nm. Der Quellgrad ist mit 3.3 höher als bei den Membranen mit höherer Initiator-dichte (vgl. Tab. 5.2 und Tab. 5.3). Auch der Einfluss auf die Schalteffekte der Membranen ist deutlich. Nach 60 und 180 Minuten Polymerisationszeit liegt der Schalteffekt mit 4.2 bzw. 4.4 deutlich höher. Allerdings lässt sich nach 300 Minuten wiederum eine Abnahme des Schalteffektes auf 2.7 beobachten. Erst nach dieser Polymerisationszeit wird eine trockene Schichtdicke erreicht, die an den Wert nach 180 Minuten für die höheren Initiator-dichten herankommt. Dabei ist zu beobachten, dass für die Membranen mit 10 % Initiator-dichte die kollabierten Schichtdicken den abgeschätzten trockenen Schichtdicken ähneln.



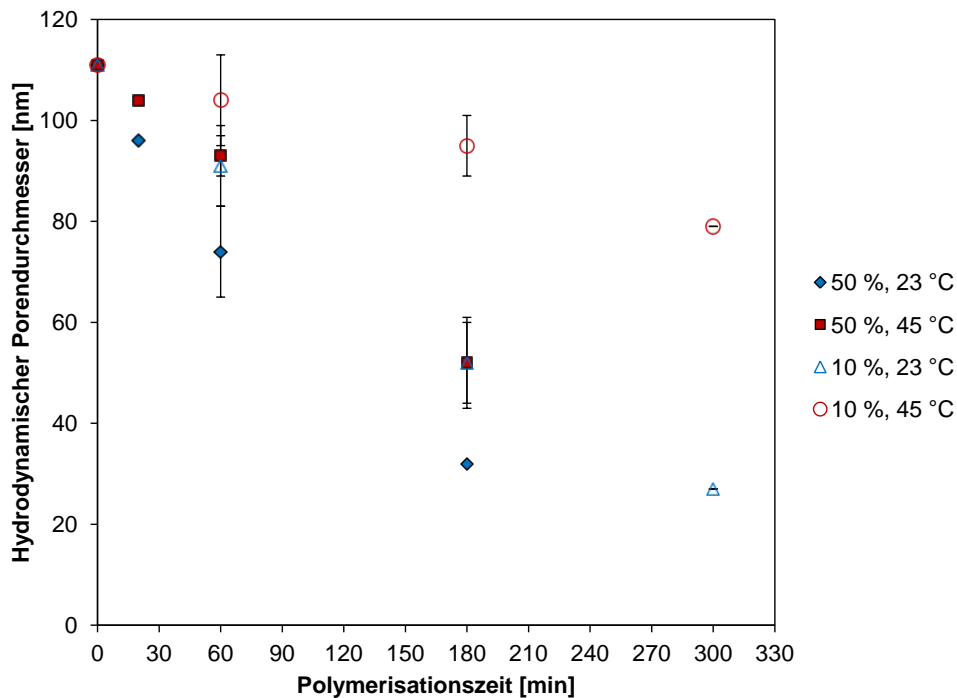
## Ergebnisse

**Tab. 5.3:** Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit reduzierter Initiator-dichte synthetisiert wurden. Die Quellgrade und Schalteffekte wurden aus diesen Werten berechnet.  $h_{23, 45^{\circ}\text{C}}$  = Hydrodynamische Schichtdicke bei 23 bzw. 45 °C.

ATRP-Zeit [min]	Initiator-dichte [%]	$l_{\text{trocken}}$ [nm]	$h_{23^{\circ}\text{C}}$ [nm]	$h_{45^{\circ}\text{C}}$ [nm]	Quellgrad	Schalteffekt
20	50	6	9	4	1.6	2.3
60	50	$10 \pm 1$	$20 \pm 4$	$10 \pm 2$	$2.2 \pm 0.4$	$2.1 \pm 0.5$
180	50	18	41	30	2.3	1.4
60	10	$6 \pm 1$	$11 \pm 4$	$4 \pm 4$	$2 \pm 0.6$	$4.2 \pm 1.8$
180	10	$9 \pm 1$	$31 \pm 4$	$8 \pm 3$	$3.3 \pm 0.3$	$4.4 \pm 1.5$
300	10	$14 \pm 1$	$44 \pm 4$	$16 \pm 1$	$3.3 \pm 0.2$	2.7

In Abb. 5.22 sind die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser der Membranen mit reduzierter Initiator-dichte zu sehen. Auffällig ist die gute Schaltbarkeit der Poren von den Membranen, die mit einer Initiator-dichte von 10 % mit PNIPAAm funktionalisiert wurden. So ist nach 300 Minuten Polymerisationszeit der mittlere Porendurchmesser von 27 nm bei 23 °C auf 79 nm bei 45 °C schaltbar. Bei gleicher trockener Schichtdicke ist der Schalteffekt der Membran bei 10 % Initiator-dichte größer als bei maximaler Initiator-dichte. Eine trockene Schichtdicke von 8 nm wird bei maximaler Initiator-dichte nach 60 Minuten Polymerisationszeit erreicht, während dies bei 10 % Initiator-dichte erst nach 180 Minuten der Fall ist. Da die Schalteffekte bei 10 % Initiator-dichte größer sind, lassen sich die Poren von 52 nm bei 23 °C auf 95 nm bei 45 °C öffnen. Im Vergleich dazu lassen sich Poren von Membranen, die mit maximaler Initiator-dichte funktionalisiert wurden, von 78 auf 99 nm schalten.

## Ergebnisse

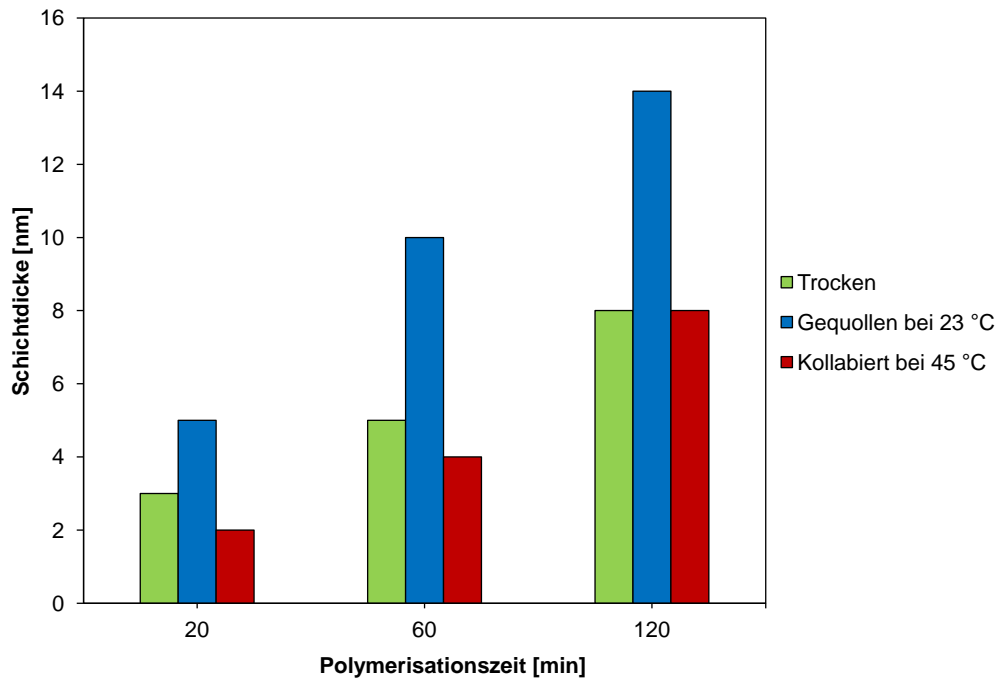


**Abb. 5.22:** Effektive hydrodynamische Porendurchmesser von PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit 50 und 10 % Initiatordichte als Funktion der Polymerisationszeit.

### 5.4.5.2 PET30-g-PNIPAAm

In Abb. 5.23 sind die trockenen, gequollenen und kollabierten PNIPAAm-Schichtdicken dargestellt. Die PNIPAAm-Schichten wurden von Membranoberflächen mit maximaler Initiatordichte gepfropft. Dabei wurde die Konzentration des NIPAAm im Vergleich zur Funktionalisierung der PET80-Membranen auf 0.5 mol/L halbiert. Mit der Polymerisationszeit steigt auch die trockene Schichtdicke auf der Membran von 3 nm nach 20 Minuten auf 8 nm nach 120 Minuten. Der Quellgrad der PNIPAAm-Schicht beträgt nach 20 Minuten 1.7, nach 60 Minuten 2.0 und nach 120 Minuten 1.8. Bei Erhöhung der Wassertemperatur auf 45 °C kommt es auch bei diesen Membranen zu einer bemerkenswerten Änderung der Schichtdicke. Membranen nach 20 und 60 Minuten SI-ATRP weisen einen Schalteffekt von jeweils 2.5 auf. Nach 120 Minuten wird dagegen ein Wert von 1.8 bestimmt, was einer Schichtdickenänderung von 14 nm bei 23 °C auf 8 nm bei 45 °C entspricht. Durch Änderung der Schichtdicken lassen sich auch bei Membranen mit kleinerem Basisporendurchmesser die hydrodynamischen Porendurchmesser schalten. Nach 60 Minuten Polymerisationszeit lässt sich der mittlere Porendurchmesser von 15 nm bei 23 °C auf 27 nm bei 45 °C erhöhen. Die Permeabilitäten sind aufgrund der kleinen Porendurchmesser aber gering. So kann nach 60 Minuten Polymerisationszeit eine Permeabilitätsänderung von 2 auf 28 L/m<sup>2</sup> h bar mit steigender Temperatur beobachtet werden.

## Ergebnisse

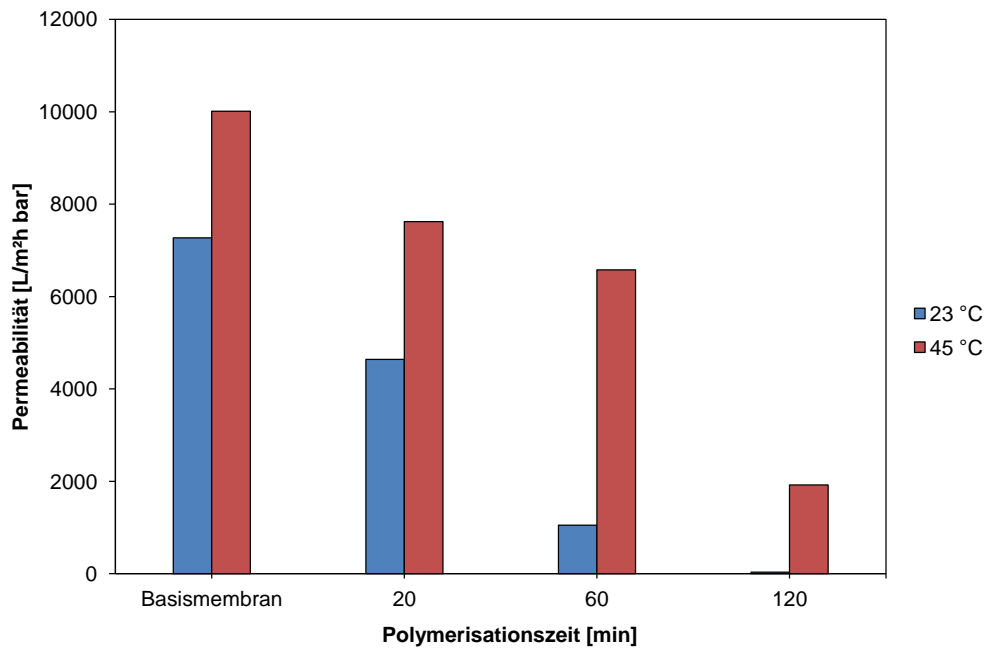


**Abb. 5.23:** Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PET30-*g*-PNIPAAm Membranen mit maximaler Initiatordichte.

### 5.4.5.3 AAO-*g*-PNIPAAm

Die temperaturabhängigen Permeabilitäten der AAO-*g*-PNIPAAm Membranen werden in Abb. 5.24 gezeigt. Im Vergleich dazu wurde die Permeabilität der Basismembran bei 23 und 45 °C gemessen. Bei 23 °C beträgt sie 7272 L/m<sup>2</sup> h bar und durch die Verringerung der dynamischen Viskosität des Wassers beträgt sie bei 45 °C 10 012 L/m<sup>2</sup> h bar. In Richtung steigender Polymerisationszeiten bzw. Funktionalisierungsgrade sinkt die Permeabilität bei 23 °C schrittweise. Nach 60 Minuten beträgt sie 1052 L/m<sup>2</sup> h bar und nach 120 Minuten nur noch 32 L/m<sup>2</sup> h bar. Durch die Schaltbarkeit der PNIPAAm-Schichten erhöht sich die Permeabilität der Membranen nach Steigerung der Feedtemperatur auf 45 °C wieder. Die Membranen weisen bei 45 °C nach einer 120 minütigen SI-ATRP eine etwa 60-mal höhere Permeabilität auf, nämlich 1922 L/m<sup>2</sup> h bar.

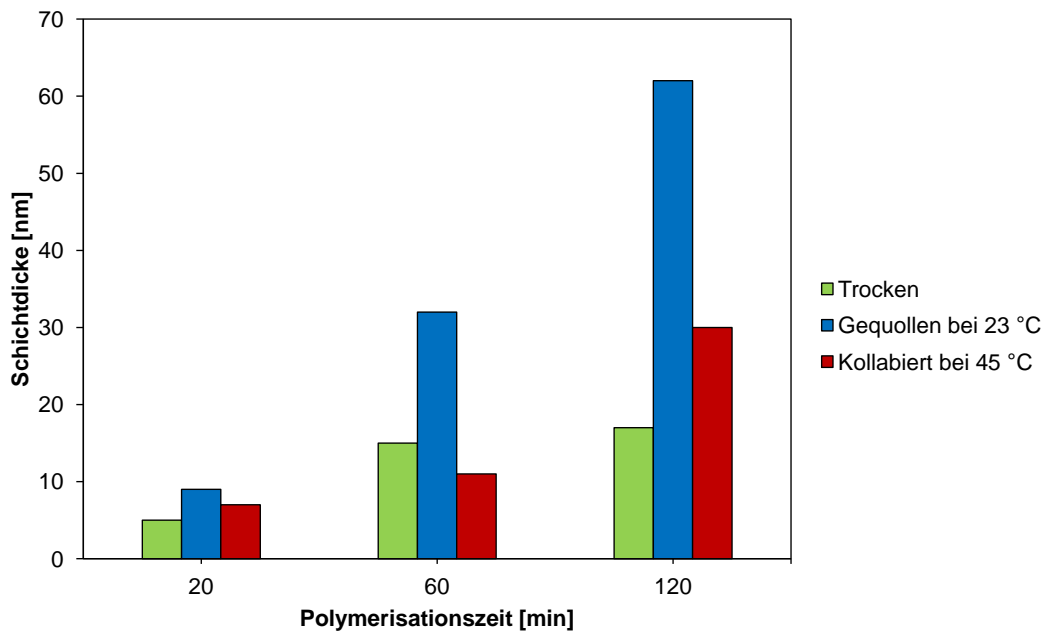
## Ergebnisse



**Abb. 5.24:** Temperaturabhängige Permeabilitäten von AAO-*g*-PNIPAAm Membranen in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit und im Vergleich zur Basismembran.

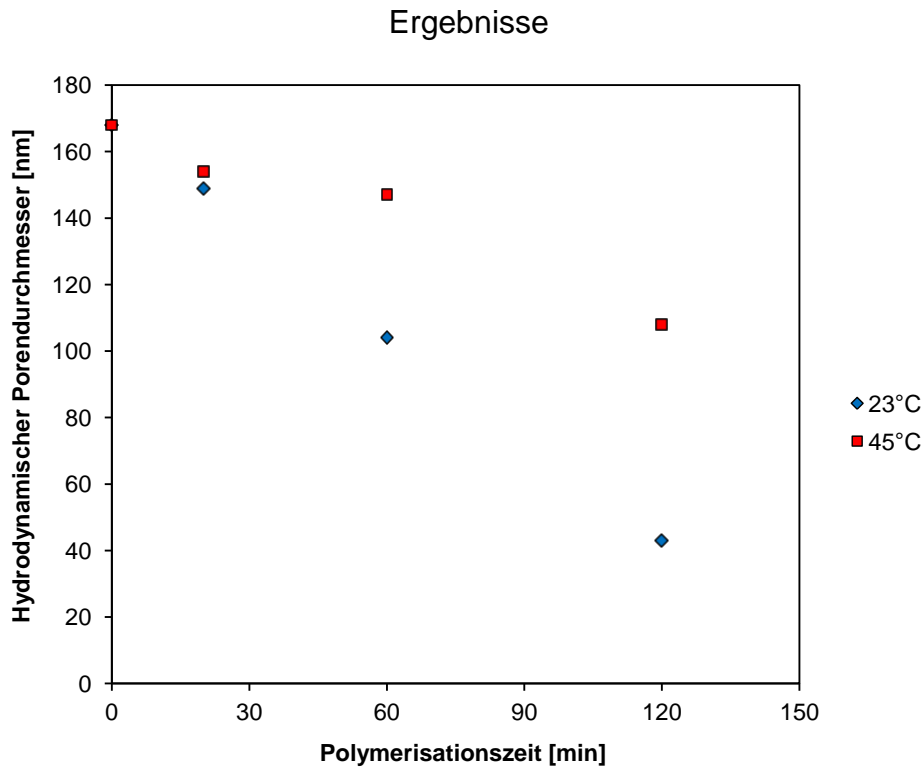
Die Dicke der trockenen PNIPAAm-Schicht erhöht sich von 5 nm nach 20 Minuten Polymerisationszeit auf 17 nm nach 120 Minuten (vgl. Abb. 5.25). Der Quellgrad steigt ebenfalls mit der Polymerisationszeit an, von 2 nach 20 Minuten auf 3.6 nach 120 Minuten. Die Schalteffekte variieren, wobei der kleinste Schalteffekt mit einem Wert von 1.3 für Membranen nach 20 Minuten Polymerisationszeit gemessen wird. Bei höheren Funktionalisierungsgraden beträgt er nach 60 Minuten 2.9 und nach 120 Minuten 2.1. Obwohl die Werte etwas variieren, lassen sich für diese Membranen deutliche Änderungen in den Schichtdicken in Abhängigkeit von der Temperatur beobachten. Auffällig ist erneut, dass erst bei einem höheren DG die kollabierte Schichtdicke signifikant höher ist als die abgeschätzte trockene Schichtdicke. Nach 120 Minuten beträgt die kollabierte Schichtdicke bei 45 °C 30 nm, während die trockene Schichtdicke bei 17 nm liegt.

## Ergebnisse



**Abb. 5.25:** Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für AAO-g-PNIPAAm Membranen mit maximaler Initiator-dichte.

Abb. 5.26 zeigt, dass sich die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser der AAO-g-PNIPAAm Membranen mit der Temperatur schalten lassen. Ausgehend vom mittleren Durchmesser der Basismembran von 168 nm lässt sich der mittlere Porendurchmesser bei 23 °C mit Hilfe der Polymerisationszeit einstellen. Nach Polymerisationszeiten von 60 und 120 Minuten werden mittlere Porendurchmesser von 104 nm und 43 nm gemessen. Wird der Wasserfluss der Membranen bei 45 °C gemessen, so lässt sich eine deutliche Öffnung der Poren beobachten, der mittlere Porendurchmesser kann beispielsweise von 43 nm wieder auf 108 nm geöffnet werden. Zusammenfassend gesehen ergeben sich aus den beobachteten Änderungen in den Schichtdicken auch wieder definiert schaltbare Membranporen.



**Abb. 5.26:** Effektive hydrodynamische Porendurchmesser von AAO-*g*-PNIPAAm Membranen mit maximaler Initiator-dichte für 23 und 45 °C in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

## 5.5 Funktionalisierung und Charakterisierung von Silicium-Wafern

### 5.5.1 Charakterisierung der Substrate und der Initiatorschicht

Silicium-Wafer wurden als glattes Referenzsystem zu den bisher eingesetzten und eher rauen Membranoberflächen verwendet. Tab. 5.4 zeigt die Dicken der jeweiligen Schichten vor der Funktionalisierung der Proben mit PNIPAAm. Nach der Ozonierung der Silicium-Substrate beträgt die Siliciumdioxid-Schichtdicke 2.3 nm. Anschließend erfolgen erst die Silanisierung des Wafers und dann die Immobilisierung des Initiators (siehe Abschnitt 4.1.2). Die beiden zusätzlichen Schichten werden als „Initiatorschicht“ zusammengefasst. Dabei wird die Anpassung an die optischen Daten mit Hilfe des Cauchy-Modells vorgenommen (vgl. Abschnitt 4.8, Gleichung (26)). Im Mittel ist die Initiatorschicht 8.1 nm dick, wobei die Abweichung (1 nm Standardabweichung) innerhalb einer Probenreihe größer ist als für die Siliciumdioxid-Schicht.

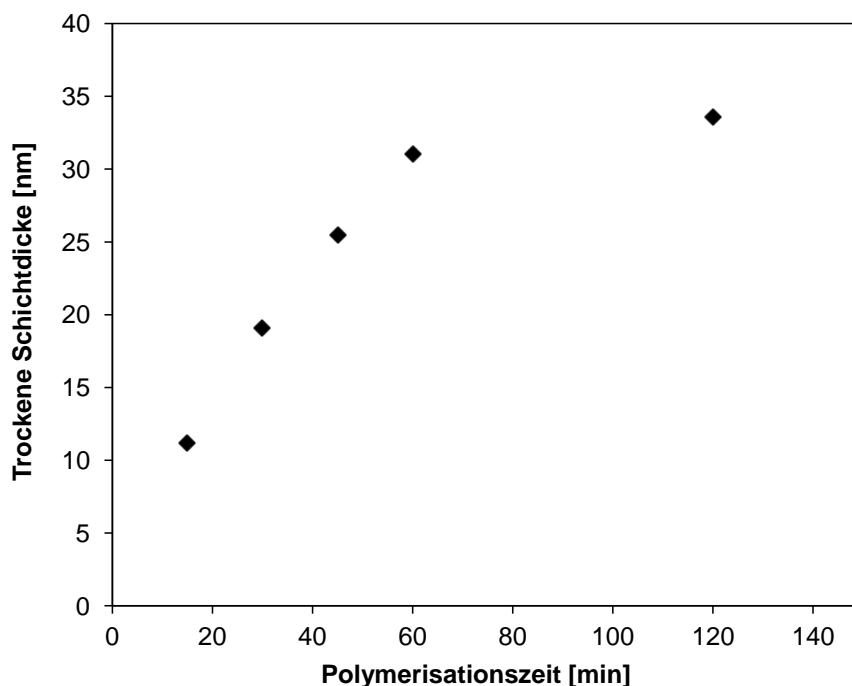
## Ergebnisse

**Tab. 5.4:** Aufbau und Schichtdicken der verwendeten Silicium-Substrate. Die Dicken der SiO<sub>2</sub>- und der Initiatorschicht wurden aus sechs Proben gemittelt.

Art der Schicht	Dicke
Si	1 mm
SiO <sub>2</sub>	2.3 ± 0.1 nm
Initiatorschicht	8.1 ± 1 nm

### 5.5.2 Funktionalisierung der Silicium-Wafer mit PNIPAAm

Die Funktionalisierung der Silicium-Wafer mit PNIPAAm erfolgte prinzipiell mit dem gleichen Polymerisationssystem, welches auch für die Membranen verwendet wurde. Um eine ausreichend hohe Schichtdicke auf diesen Substraten zu erhalten, musste allerdings eine Erhöhung der Monomerkonzentration von 1 auf 3 mol/L vorgenommen werden und zudem das Kupfer(II)chlorid weggelassen werden. Bei einer Konzentration von 1 mol/L konnte kein signifikantes Polymerwachstum mit der Zeit beobachtet werden. Abb. 5.27 zeigt die ellipsometrisch gemessenen trockenen PNIPAAm-Schichtdicken als Funktion der Polymerisationszeit. Nach einem stärkeren Anstieg in den ersten 15 Minuten wachsen die PNIPAAm-Ketten bis zu einer Polymerisationszeit von 60 Minuten linear. Es ließen sich trockene Schichtdicken zwischen 10 und 35 nm einstellen. Anschließend erfolgte eine starke Abnahme des Kettenwachstums, welches danach nur noch langsam voranschritt.

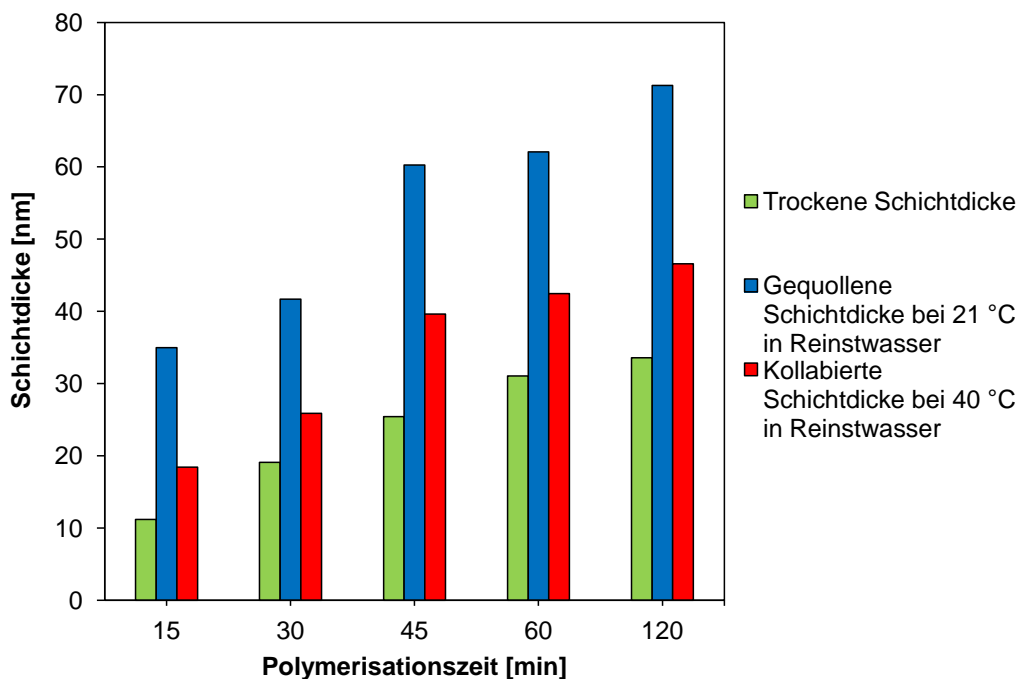


**Abb. 5.27:** Dicke der trockenen PNIPAAm-Schicht in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit, die auf die Silicium-Wafer (mit 2 cm<sup>2</sup> Fläche) mittels SI-ATRP aufgebracht wurde.

## Ergebnisse

### 5.5.3 Bestimmung der gequollenen und kollabierten Schichtdicken

Die Experimente zur Bestimmung der gequollenen und kollabierten Schichtdicken wurden in einer Flüssigkeitsmesszelle in temperierten Reinstwasser durchgeführt. Abb. 5.28 zeigt die Schichtdicken als Funktion der Temperatur und der Polymerisationszeit. Die gequollen Schichtdicken bei 21 °C reichen von 35 nm nach 15 Minuten bis 71 nm nach 120 Minuten. Abb. 5.29 stellt sowohl die Quellgrade als auch die temperaturabhängigen Schalteffekte der Proben dar. Der Quellgrad ist bei der Probe nach 15 Minuten Polymerisationszeit mit einem Wert von 3.1 am größten. Die PNIPAAm Schicht dieser Probe ist von 11 nm im trockenen Zustand auf 35 nm aufgequollen. Mit steigender Kettenlänge bzw. Polymerisationszeit nimmt der Quellgrad ab. Nach 30 Minuten ist die gequollene Schichtdicke 2.2-mal größer als die trockene Schichtdicke. Der Quellgrad der folgenden Proben bleibt konstant, nach 60 Minuten beträgt er 2 und nach 120 Minuten 2.1.



**Abb. 5.28:** Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PNIPAAm-Schichten auf Silicium-Wafern in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit.

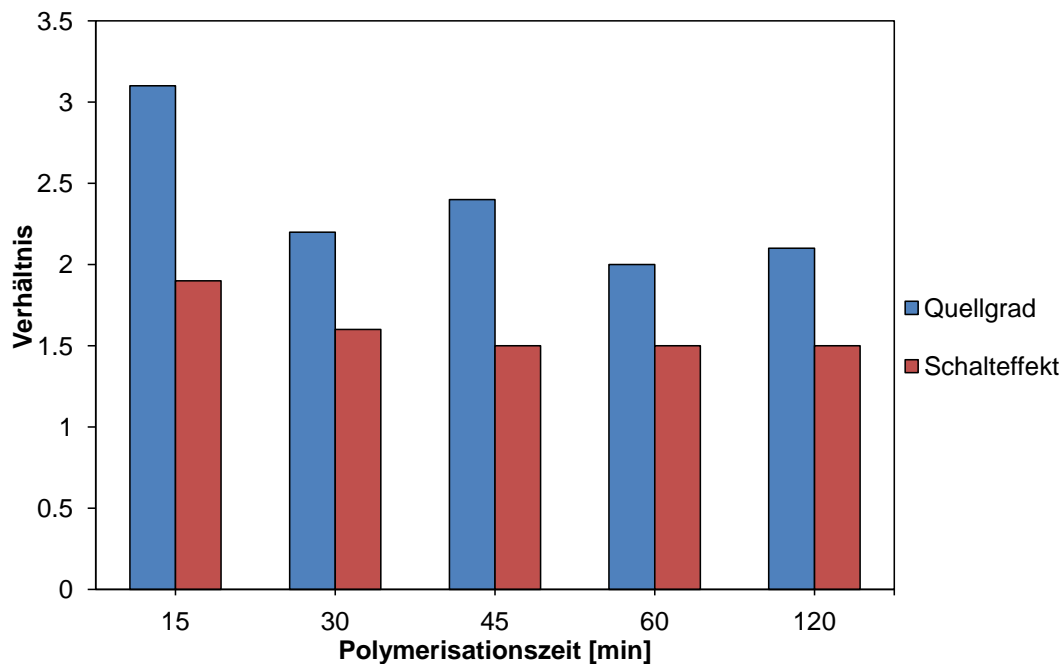
Die Schalteffekte zeigen eine ähnliche Tendenz wie die Quellgrade. So ist der Schalteffekt nach 15 Minuten Polymerisationszeit mit einem Wert von 1.9 am größten. Bei 40 °C verringert sich die Schichtdicke im Vergleich zu 21 °C von 35 nm auf 18 nm. Daraus berechnet sich für die Probe nach 30 Minuten Polymerisationszeit ein Schalteffekt von 1.6 und bei allen nachfolgenden Proben von 1.5.

Allgemein kann beobachtet werden, dass die kollabierten Schichtdicken nicht die Werte der trockenen Schichten erreichen. Dies wird beispielsweise nach einer



## Ergebnisse

Polymerisationszeit von 30 Minuten deutlich, bei welcher die trockene Schichtdicke mit 19 nm um 7 nm kleiner ist als die kollabierte Schichtdicke.

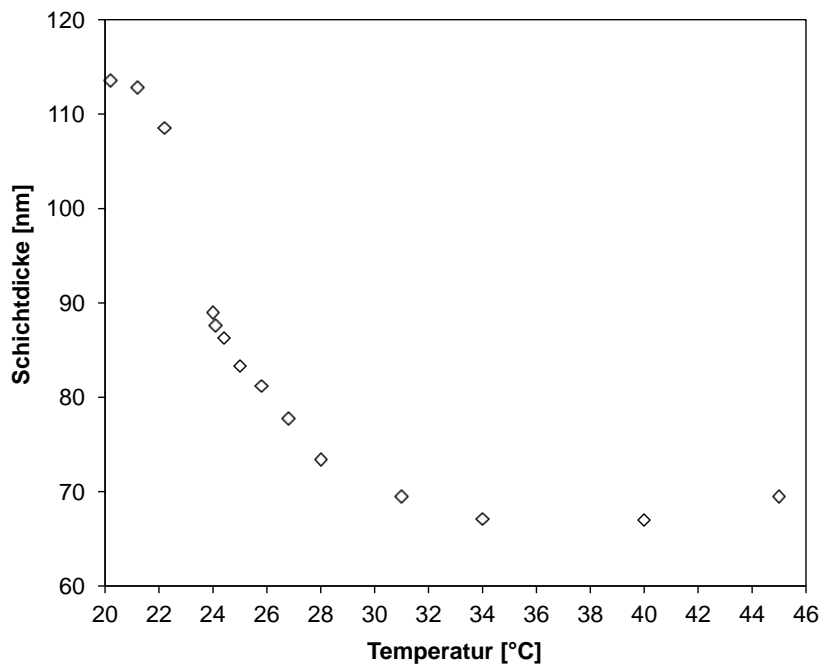


**Abb. 5.29:** Ellipsometrisch bestimmte Quellgrade und Schalteffekte für PNIPAAm-Schichten auf Silicium-Wafern.

### 5.5.4 Bestimmung der Schichtdickenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur

Für eine Probe wurde exemplarisch die Änderung der Schichtdicke mit schrittweise abnehmender Temperatur bestimmt. Da es nicht möglich war, das Reinstwasser in der Flüssigkeitsmesszelle aufzuheizen, wurde das Temperaturprofil mit einer Ausgangstemperatur von 45 °C bei fallenden Temperaturen gemessen. Das Experiment wurde für eine Probe mit einer trockenen Schichtdicke von 52 nm durchgeführt. Bei Temperaturen zwischen 45 und 34 °C bewegt sich die kollabierte Schichtdicke zwischen 67 und 69 nm (vgl. Abb. 5.30). Anschließend erfolgt ein breiter Übergang zwischen kollabiertem und endgültig gequollenem Zustand. Dieser Übergang erfolgt zwischen Temperaturen von 34 und 20 °C. Der Schalteffekt der Probe beträgt 1.7 (bestimmt aus den Schichtdicken bei 21 und 40 °C) und der Quellgrad ist 2.2.

## Ergebnisse



**Abb. 5.30:** PNIPAAm-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Wassertemperatur . Die Probe weist eine trockene Schichtdicke von 52 nm auf.

### 5.6 Charakterisierung der Nanopartikel (NP)

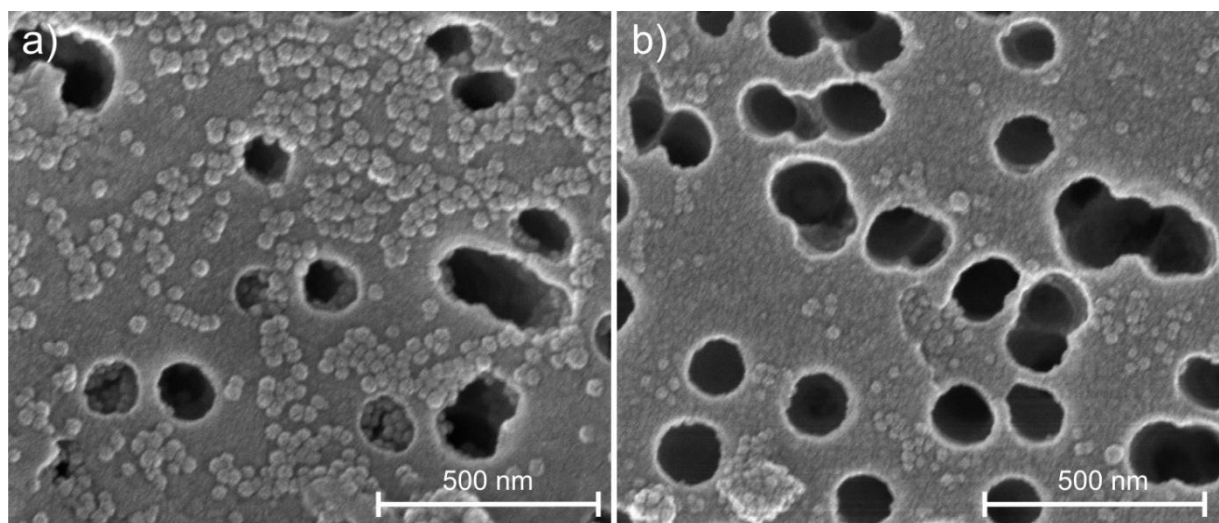
In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Arten von Nanopartikeln getestet. Zum einen anorganische Nanopartikel, die aus Silica bzw. Gold bestehen, und zum anderen organische Partikel, nämlich Proteine wie BSA und Lysozym. Alle Partikelsysteme wurden mindestens mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung charakterisiert. Im Falle von Gold- und Silica-Nanopartikeln wurde zusätzlich die analytische Scheibenzentrifuge verwendet. Bei den Silica-Nanopartikeln wurden zur Absicherung der Ergebnisse REM-Aufnahmen angefertigt.

#### 5.6.1 Silica-NP

In dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche Silica-NP mit den Namen Ludox HS-40 und Ludox TM-50 verwendet. Die erhaltenen Dispersionen wurden mit Reinstwasser verdünnt und der pH-Wert auf 10 eingestellt um eine hohe kolloidale Stabilität zu gewährleisten. Alle in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

##### 5.6.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Analyse von nach einer Filtration adsorbierten HS-40- und TM-50-NP ergibt einen Referenzwert für die Größe im trockenen Zustand. Der Durchmesser wurde durch Ausmessen von 20 isolierten Partikeln bestimmt (vgl. Abb. 5.31). Dabei ergab sich für die HS-40-NP ein Wert von  $21 \pm 3$  nm und für die TM-50-NP ein Wert von  $34 \pm 3$  nm. Die Form der beiden Silica-NP ist sphärisch.

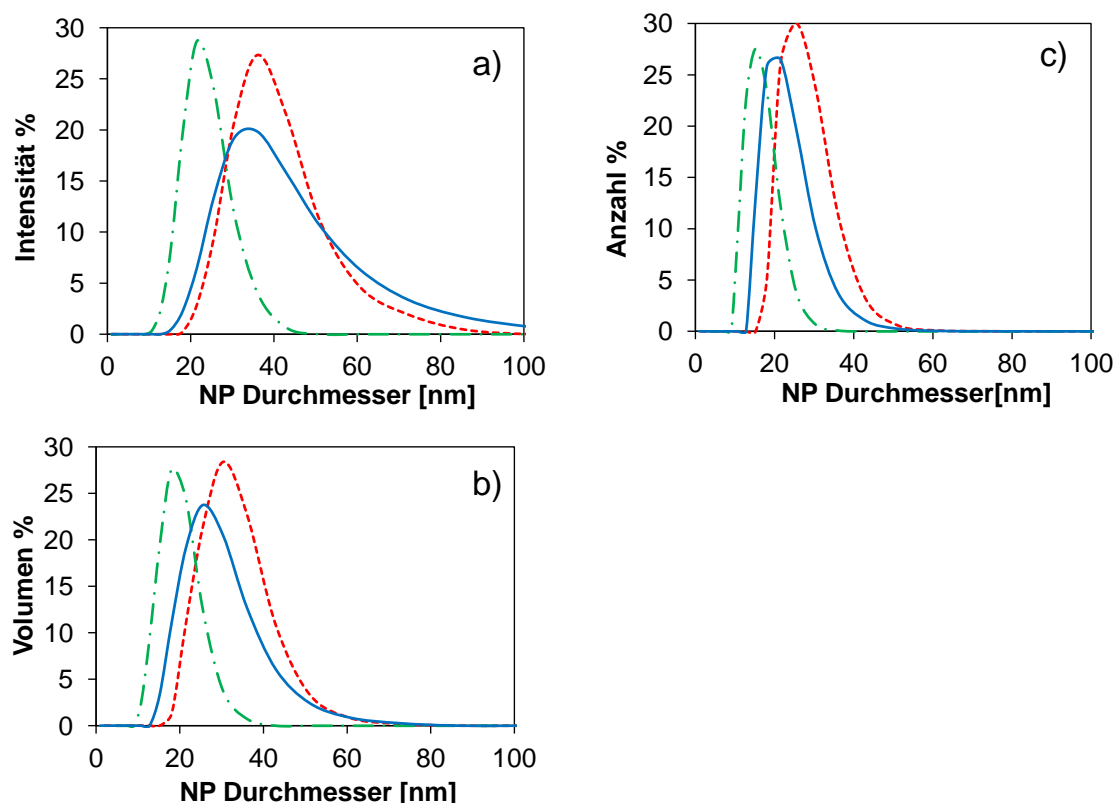


**Abb. 5.31:** Adsorbierte TM-50-NP a) und HS-40-NP b) auf einer PET80 Membran nach einer Filtration (200 000-fache Vergrößerung).

### 5.6.1.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Abb. 5.32 zeigt die Verteilung der Durchmesser der HS-40- und TM-50-NP sowie einer HS-40/TM-50-NP-Mischung. Tab. 5.5 fasst die mittleren Durchmesser gewichtet nach Intensität, Volumen und Anzahl zusammen. Der mittlere, nach Intensität gewichtete, Durchmesser der TM-50-NP beträgt 35 nm, während die HS-40-NP mit einem mittleren Durchmesser von 21 nm kleiner sind. Der Polydispersitätsindex (PDI) für die HS-40/TM-50-NP-Mischung erhöht sich von 0.13 (HS-40) bzw. 0.14 (TM-50) auf 0.24. Allgemein gesehen nehmen die Werte für die Nanopartikeldurchmesser nach Gewichtung in der Reihe Intensität > Volumen > Anzahl ab. Während der mittlere HS-40-NP-Durchmesser, gewichtet nach Intensität, 21 nm beträgt, beträgt er gewichtet nach Volumen 18 nm und gewichtet nach Anzahl 15 nm. Dabei beeinflusst die Gewichtung auch die Verteilungsbreite. Die Verteilung der Mischung ähnelt zunächst, gewichtet nach Intensität, der TM-50-NP-Verteilung. Gewichtet nach Volumen aber wird die Verteilung deutlich schmaler, was bei der Anzahlverteilung noch deutlicher wird. Diese Effekte lassen sich auch bei den einzelnen TM-50- und HS-40-NP-Verteilungen erkennen. Die Verteilung der Mischung schiebt sich bei Gewichtung nach Volumen und Anzahl zwischen die Verteilungen der einzeln gemessenen NP. Für die Mischung zeigt die Anzahlverteilung einen mittleren Durchmesser von 21 nm, während die TM-50-NP bei 25 nm und die HS-40-NP bei 15 nm liegen.

## Ergebnisse



**Abb. 5.32:** DLS-Spektren von HS-40-NP (grüne Kurven), TM-50-NP (rote Kurven) und einer HS-40-NP/TM-50-NP-Mischung (blaue Kurven), gewichtet nach Intensität a); Volumen b) und Anzahl c). Die Konzentration der Dispersionen betrug jeweils 0.5 g/L.

**Tab. 5.5:** Mittlere Nanopartikeldurchmesser der verwendeten Silica-NP, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung. Dispersionen gemessen bei pH 10 in 0.01 mol/L Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser. a = Polydispersitätsindex.

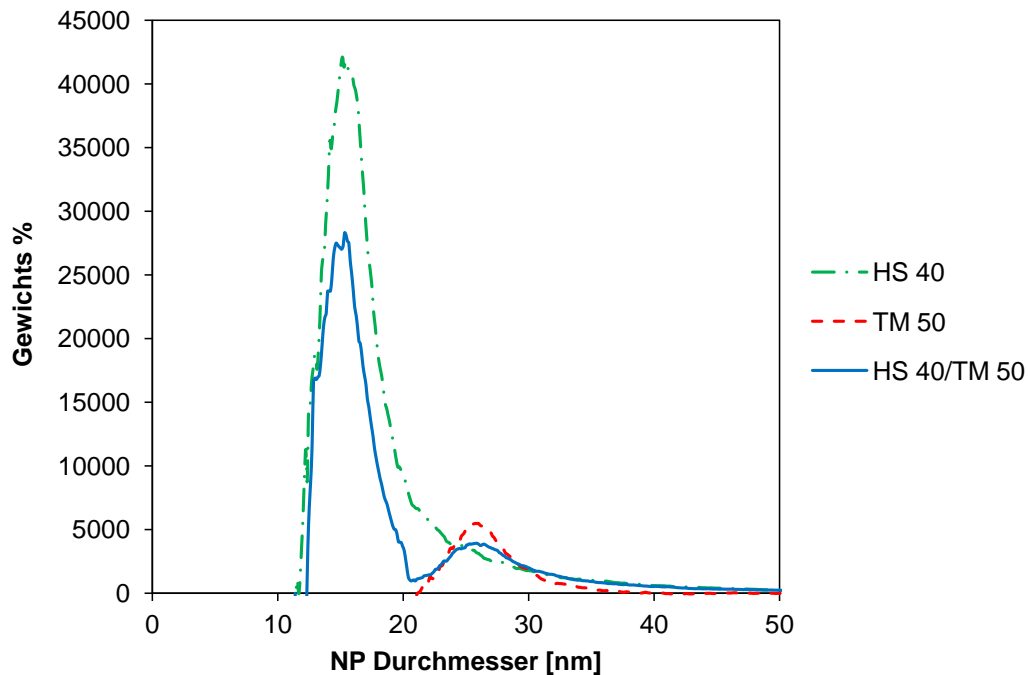
Art der Gewichtung	HS-40	TM-50	HS-40/TM-50 Mischung
Intensität [nm]	20.9	35.4	35.6
Volumen [nm]	17.6	29.2	25.7
Anzahl [nm]	14.9	25.0	20.6
PDI <sup>a</sup>	0.13	0.14	0.24

### 5.6.1.3 Analytische Scheibenzentrifuge

Die mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge gemessenen Verteilungen unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich des mittleren Durchmessers von den DLS-Ergebnissen. Der mittlere Durchmesser der TM-50-NP beträgt 26 nm und der der HS-40-NP 15 nm. Für die Mischung beträgt der mittlere Durchmesser 20 nm und liegt zwischen den Werten der einzelnen Messungen. Im Gegensatz zu den DLS-Ergebnissen, kann mit dieser Methode in der Mischung zwischen den beiden Nanopartikel-Fractionen unterschieden werden. Desweiteren ist zu beobachten, dass die absoluten Durchmesser im Vergleich zu den REM-Ergebnissen kleiner sind. Der

## Ergebnisse

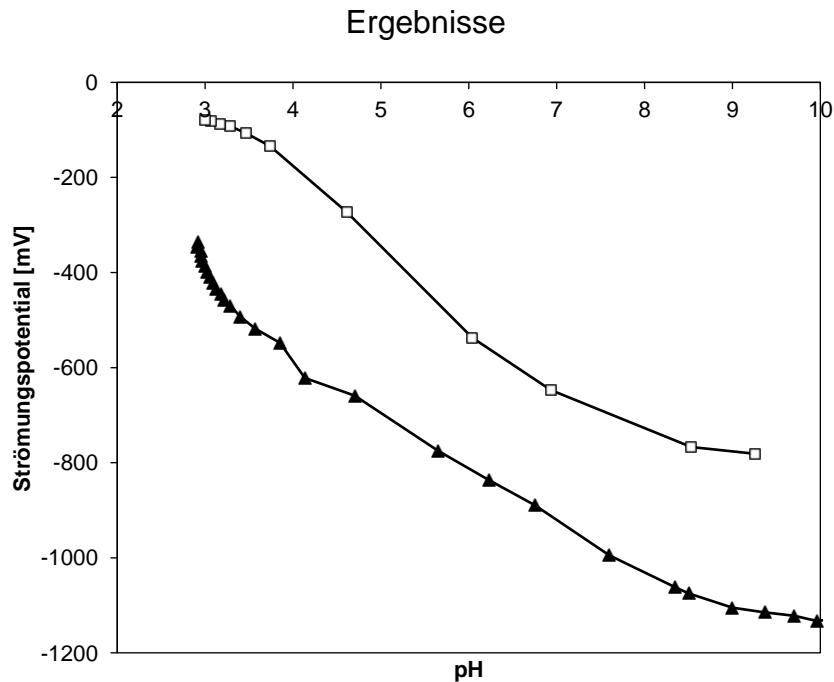
mittlere Durchmesser der TM-50-NP ist 35 % kleiner und der der HS-40-NP 33 % kleiner.



**Abb. 5.33:** Verteilung der Durchmesser für HS-40- (grüne Kurve) und TM-50-NP (rote Kurve) und eine HS-40/TM-50-NP-Mischung (blaue Kurve), gemessen mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge. Die Konzentration der Dispersionen betrug jeweils 0.5 g/L.

### 5.6.1.4 Strömungspotential-Messung

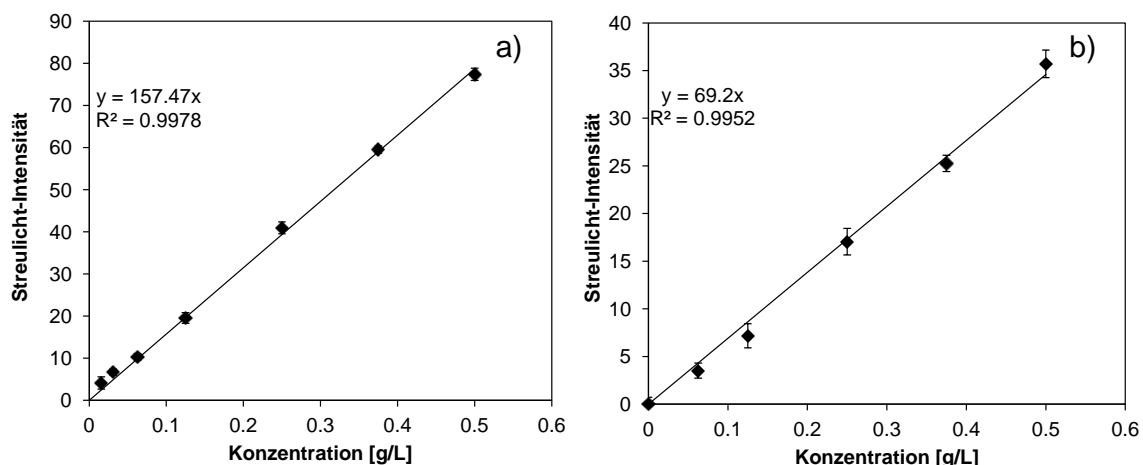
Zur qualitativen Abschätzung der Oberflächenladung der beiden Silica-NP wurde das Strömungspotential der Dispersionen im pH-Bereich zwischen 3 und 10 untersucht. Das Strömungspotential ändert sich für beide NP signifikant mit Änderung des pH-Wertes. Bei pH 10 zeigen die TM-50-NP ein stark negatives Strömungspotential von -1130 mV. Beginnend bei pH 9 ist eine nahezu lineare Zunahme des Strömungspotentials zu beobachten. Bei pH 3 beträgt das Strömungspotential -400 mV. Die Entwicklung des Strömungspotentials der HS-40-NP ähnelt den TM-50-NP. Im Vergleich zu den TM-50-NP zeigt sich aber, dass es über den gesamten pH-Bereich signifikant höher ist. Bei pH 9 beträgt das Strömungspotential -781 mV, während es für die TM-50-NP bei -1110 mV liegt. Bei pH 3 beträgt es dann nur noch -79 mV. Insgesamt ist das Strömungspotential über den gesamten gemessenen pH-Bereich negativ und es kann kein isoelektrischer Punkt ermittelt werden.



**Abb. 5.34:** Strömungspotential als Funktion des pH-Wertes für TM-50 (▲) und HS-40-NP (□).

#### 5.6.1.5 Bestimmung der Silica-NP Konzentration

Neben der Bestimmung der Größenverteilung ist es für die Bestimmung des Membranrückhaltes von Bedeutung, die Konzentration der einzelnen NP zuverlässig zu bestimmen. Dies erfolgte für die Silica-NP auf zwei Wegen. Zum einen wurde ein Fluoreszenz-Spektrometer verwendet und es konnten empirisch Kalibriergeraden erstellt werden (vgl. Abb. 5.35). Sowohl für die TM-50- als auch für die HS-40-NP besteht eine gute lineare Korrelation (linearer Korrelationskoeffizient  $> 0.99$ ) zwischen der Konzentration und der gemessenen Streulicht-Intensität.

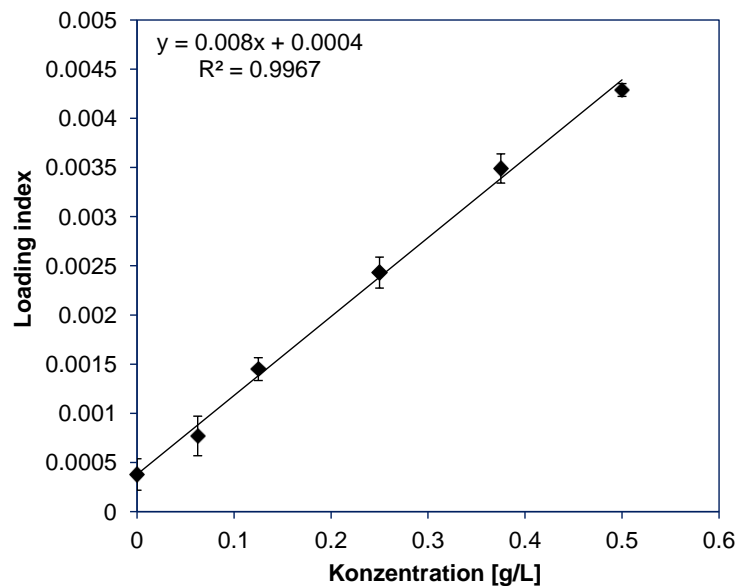


**Abb. 5.35:** Kalibriergerade für TM-50- a) und HS-40-NP b), welche mit Hilfe eines Fluoreszenz-Spektrometers bestimmt wurde.

Zum anderen konnte auch die dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung des Gehaltes an Silica-NP herangezogen werden (vgl. Abb. 5.36). Die Lichtstreuung der 21 nm

## Ergebnisse

großen HS-40-NP korreliert linear mit dem sogenannten „Loading Index“, einem Maß für die Anzahl der an den Nanopartikeln gestreuten Photonen pro Zeiteinheit.



**Abb. 5.36:** Konzentration vs. „Loading Index“ für HS-40-NP.

### 5.6.2 Gold-NP

Die in dieser Arbeit verwendeten Gold-NP wurden aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen erhalten. Für die Filtrationsexperimente wurden NP mit drei verschiedenen Größen hergestellt. Die „kleinen“ und „großen“ Gold-NP wurden jeweils sterisch mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) mit einer Molmasse von 40 kg/mol stabilisiert. Desweiteren wurde ein Repräsentant mit einer „mittleren“ Größe synthetisiert, nämlich citrat-stabilisierte Gold-NP. Die Größencharakterisierung erfolgte sowohl mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung als auch mittels analytischer Scheibenzentrifuge.

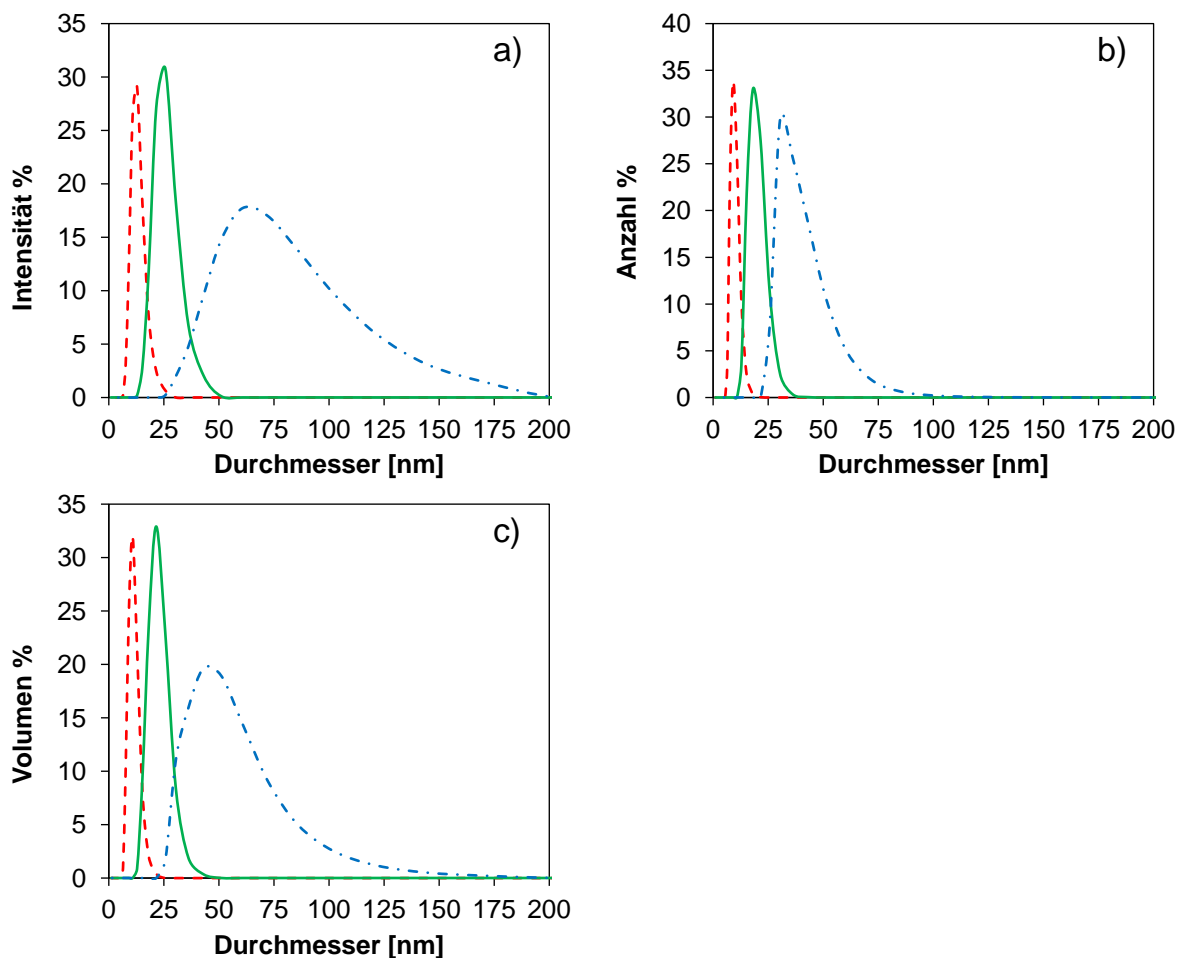
#### 5.6.2.1 Dynamische Lichtstreuung

Wie schon bei den Silica-NP konnten aus der dynamischen Lichtstreuung die hydrodynamischen Größen der Gold-NP ermittelt werden. Abb. 5.37 gibt einen Überblick über die Größenverteilung der drei oben erwähnten Partikel, während Tab. 5.6 eine Auflistung der mittleren hydrodynamischen Durchmesser vornimmt. Der mittlere Durchmesser der NP nimmt wieder mit der Gewichtung in der Reihe Intensität > Volumen > Anzahl ab. Die beiden PVP-stabilisierten Gold-NP weisen in der Anzahlverteilung einen mittleren Durchmesser von 9 bzw. 36 nm auf. Dazwischen liegt die Größe der citrat-stabilisierten NP mit einem mittleren Durchmesser von 18 nm.



## Ergebnisse

Zwischen den verschiedenen gewichteten Ergebnissen ist die Diskrepanz bei den größten Partikeln auch am größten. Während der Wert gewichtet nach Intensität bei 67 nm liegt, ist er gewichtet nach Volumen 48 nm und gewichtet nach Anzahl nur noch 36 nm. Bei diesen NP ist auch der PDI mit 0.29 am höchsten, also fast dreimal so hoch wie bei den beiden anderen NP. Dies wird beim Blick auf die Größenverteilungen in Abb. 5.37a) deutlich. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gewichtungen sind bei den anderen beiden NP deutlich kleiner. Für die kleinsten NP beträgt der mittlere Durchmesser gewichtet nach Intensität 12 nm, während er gewichtet nach Anzahl 9 nm beträgt.



**Abb. 5.37:** DLS Spektren von Gold-NP verschiedener Größe. „Kleine“ PVP-stabilisierte Gold-NP (rote Kurve), citrat-stabilisierte Gold-NP (grüne Kurve) und „größere“ PVP-stabilisierte Gold-NP (blaue Kurve). Die Konzentration der einzelnen Dispersionen betrug je 30 mg/L.

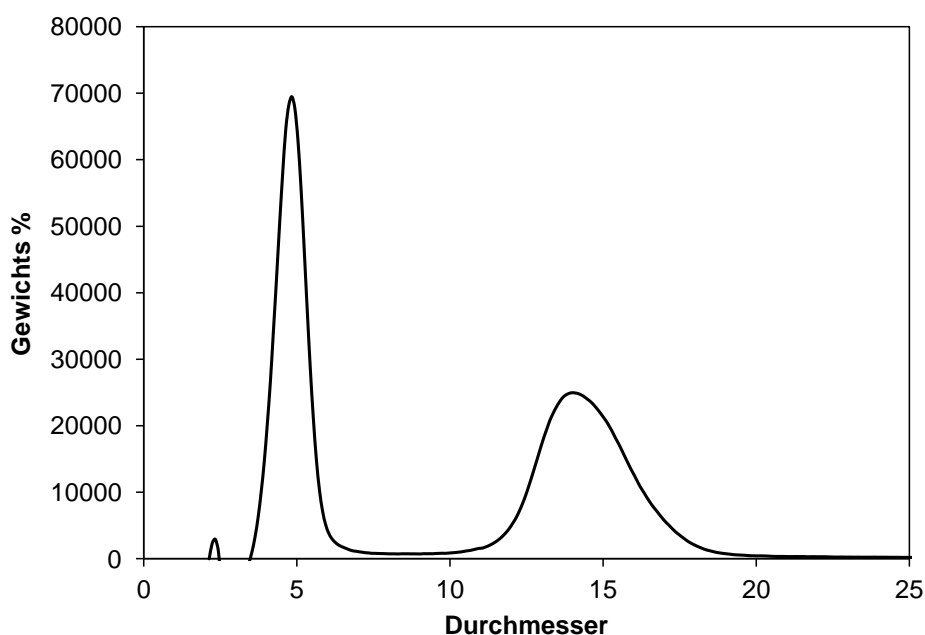
## Ergebnisse

**Tab. 5.6:** Aus der dynamischen Lichtstreuung ermittelte Größen der verwendeten Gold-NP. a = Polydispersitätsindex.

Art der Gewichtung	Au PVP (klein)	Au citrat-stabilisiert	Au PVP (groß)
Intensität [nm]	12	23	67
Volumen [nm]	10	20	48
Anzahl [nm]	9	18	36
PDI <sup>a</sup>	0.11	0.10	0.29

### 5.6.2.2 Analytische Scheibenzentrifuge

Abb. 5.38 zeigt das Ergebnis der Analyse einer Mischung aus „kleinen“ PVP-stabilisierten Gold-NP und den „größeren“ citrat-stabilisierten Gold-NP mittels analytischer Scheibenzentrifuge. In der Mischung sind beide Fraktionen mit einer Konzentration von je 15 mg/L vertreten. Die PVP-stabilisierten Gold-NP weisen einen mittleren Durchmesser von 5 nm auf, während die citrat-stabilisierten Gold-NP 14 nm groß sind. Im Vergleich zur Analyse mittels DLS sind die Werte kleiner. Am nächsten kommt das Ergebnis der analytischen Scheibenzentrifuge an die Werte aus der Anzahlverteilung der DLS-Analyse.

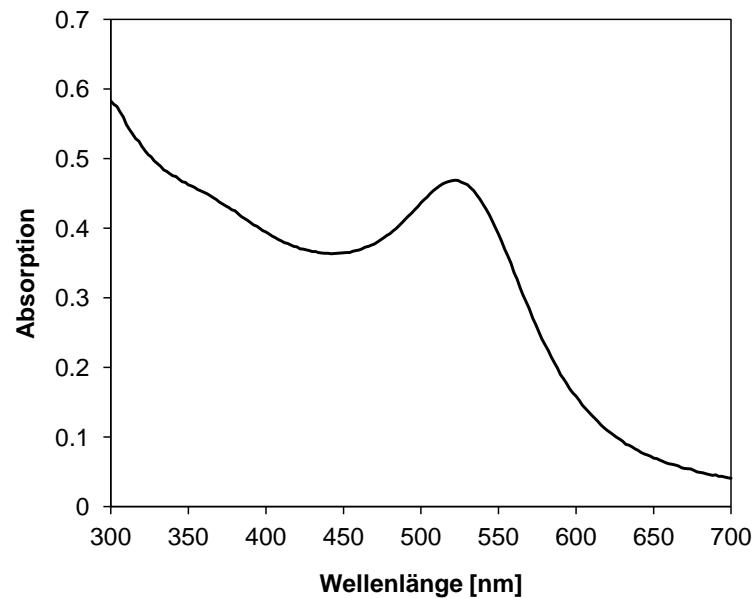


**Abb. 5.38:** Größenverteilung einer Mischung aus „kleinen“ PVP stabilisierten Gold-NP und „größeren“ citrat-stabilisierten Gold-NP (je 15 mg/L).

## Ergebnisse

### 5.6.2.3 Bestimmung der Gold-NP Konzentration

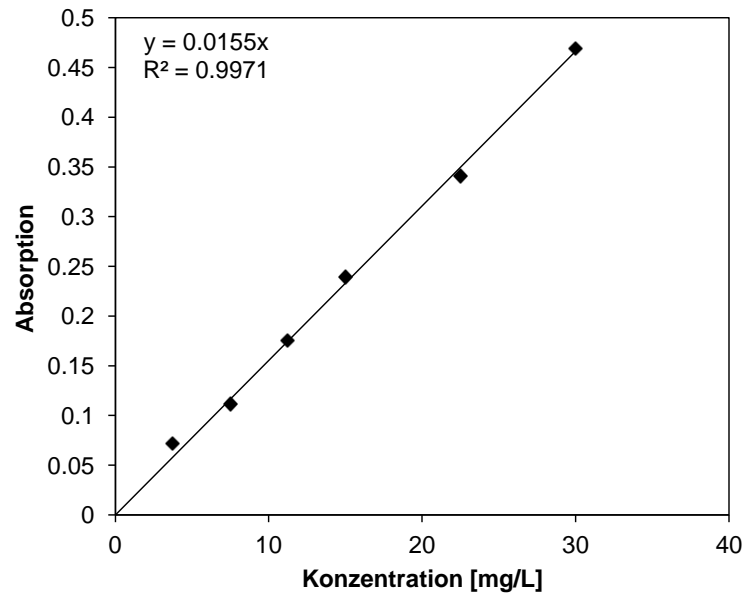
Die Bestimmung der Konzentration der Gold-NP erfolgte durch die Aufnahme von UV-VIS Spektren. Als Beispiel ist das Spektrum der „kleinen“ PVP-stabilisierten Gold-NP in Abb. 5.39 dargestellt. Der Bezugspunkt zur Berechnung der Konzentration findet sich im Spektrum beim Peakmaximum bei einer Wellenlänge von 522 nm.



**Abb. 5.39:** UV-VIS Spektrum von PVP-stabilisierten Gold-NP mit einer mittleren Größe von 5 nm (Scheibenzentrifuge). Die Konzentration der Dispersion betrug 30 mg/L.

Beim Erstellen einer Kalibriergerade und der damit verbundenen Verdünnung der Ausgangsdispersion lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Gold-NP Konzentration und der Absorption bei einer Wellenlänge von 522 nm herstellen. Auf diese Weise lassen sich auch sehr verdünnte Gold-Dispersionen bis zu etwa 3 mg/L noch gut nachweisen. Auf diese Weise ist es möglich die Gold-NP Konzentrationen im Permeat zu bestimmen.

## Ergebnisse

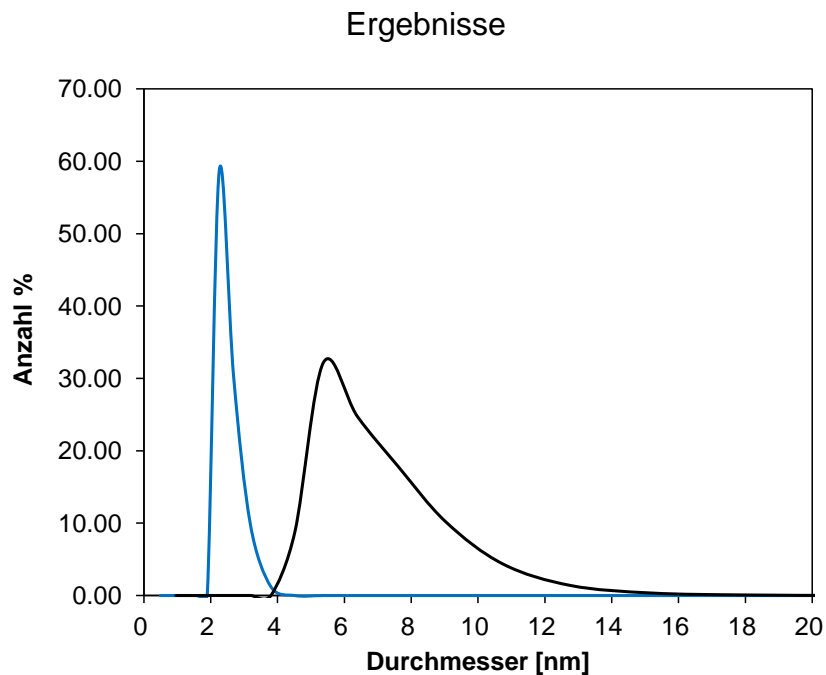


**Abb. 5.40:** Kalibriergerade 5 nm Au PVP, Konzentration vs. Absorption. Absorptionswerte beziehen sich auf das Peakmaximum bei 522 nm.

### 5.6.3 Proteine: BSA und Lysozym

#### 5.6.3.1 Dynamische Lichtstreuung

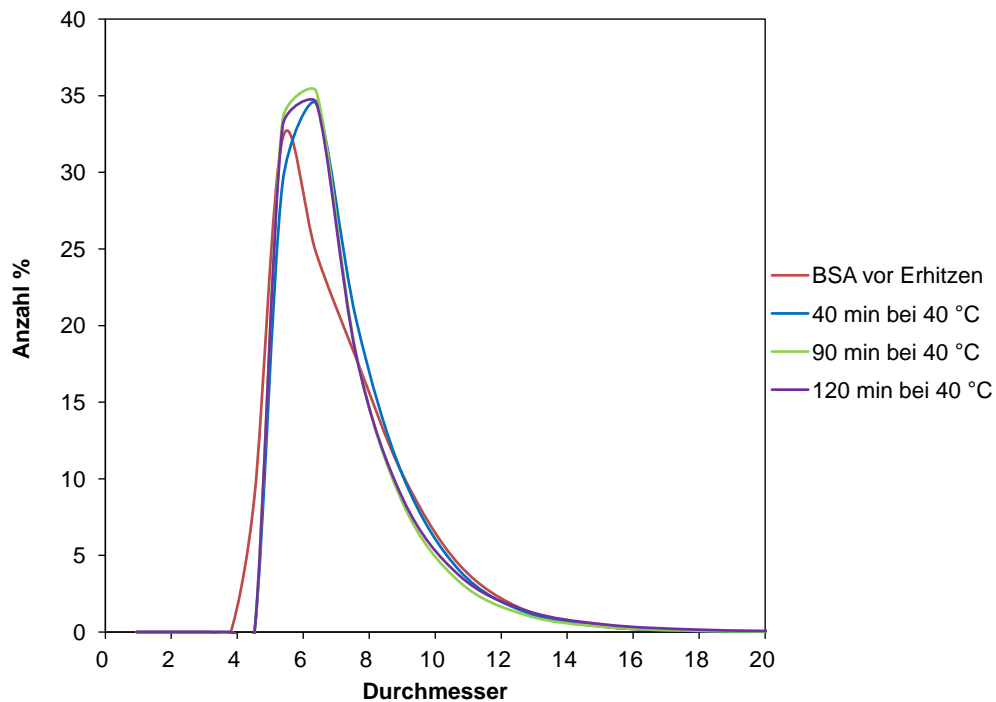
Die hydrodynamischen Durchmesser der beiden Proteine BSA und Lysozym wurden mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. BSA ist mit einer Molmasse von 66 kg/mol größer als Lysozym, welches eine Molmasse von 14 kg/mol aufweist. Die Messungen wurden in Phosphatpuffer (0.067 mol/L) bei pH 8 für BSA und pH 7 für Lysozym durchgeführt. Abb. 5.41 zeigt, dass sich die Unterschiede in der Molmasse auch in der hydrodynamischen Größe niederschlagen. Lysozym weist einen mittleren Durchmesser von 2.3 nm auf und BSA ist 6.2 nm groß.



**Abb. 5.41:** DLS Spektren der beiden Proteine Lysozym (blaue Kurve) und BSA (schwarze Kurve).

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität des Proteins BSA, welches in Phosphatpuffer-Lösung bei einem pH-Wert von 8 gelöst war, wurde eine DLS-Studie in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Die BSA-Lösung wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf 40 °C temperiert. Nach 40, 90 und 120 Minuten wurden Proben entnommen und in der DLS vermessen. Abb. 5.42 zeigt die ermittelten Größenverteilungen nach den jeweiligen Zeiten, in denen die Lösung der Temperatur von 40 °C ausgesetzt war. Generell lässt sich im Vergleich zur Größenverteilung, die vor dem Erhitzen gemessen wurde, kein Unterschied erkennen. Die mittleren Durchmesser bewegen sich konstant zwischen 6 und 7 nm, auch nach einer Dauer von 120 Minuten. Zumindest in dieser Zeitspanne ist das BSA unter den gemessenen Bedingungen stabil und es kommt nicht zur Bildung von Agglomeraten.

## Ergebnisse



**Abb. 5.42:** DLS Studie zur Temperaturstabilität des BSA in Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8 in Abhängigkeit von der Zeit.

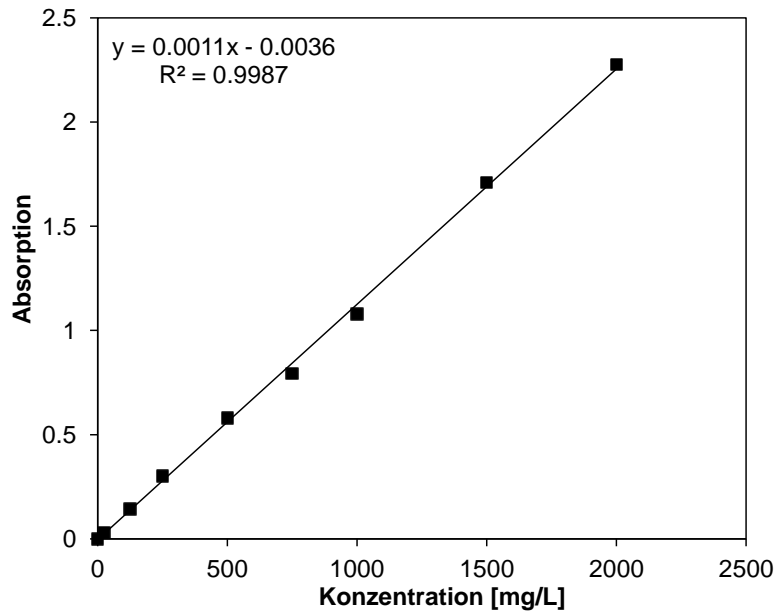
### 5.6.3.2 Bestimmung der Proteinkonzentration

Der folgende Abschnitt soll einen Überblick über die angewendeten Methoden zur Bestimmung der Proteinkonzentration in dieser Arbeit geben. Neben dem BCA-Assay wurde für die Bestimmung der BSA-Konzentration auch eine UV-Methode durchgeführt.

#### *BCA-Assay*

Der BCA-Assay beruht auf der Bildung eines Kupfer(I)-Komplexes durch die Reduktion einer Kupfer(II)-Spezies durch die Peptidbindungen der Proteine. Die Absorption des Komplexes kann bei einer Wellenlänge von 562 nm gemessen werden, wobei diese mit seiner Konzentration linear korreliert (vgl. Abb. 5.43). So kann die Konzentration an Proteinen über einen weiten Konzentrationsbereich bestimmt werden.

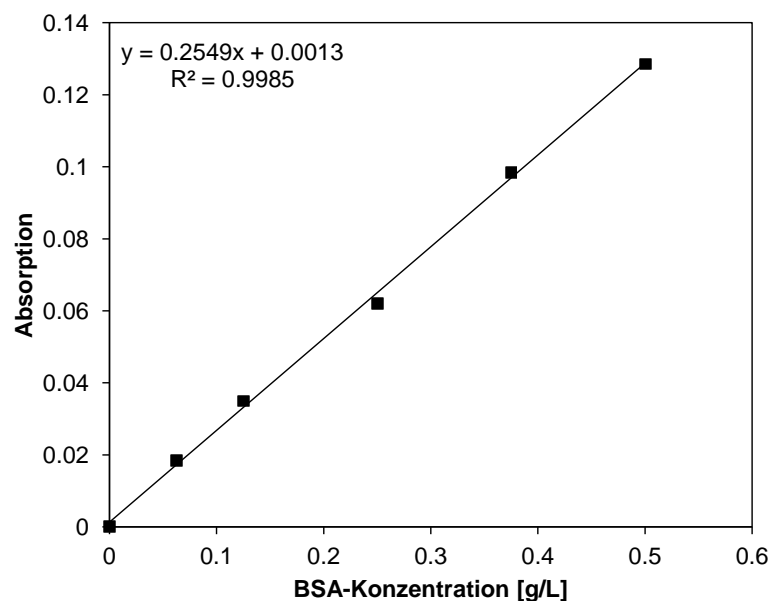
## Ergebnisse



**Abb. 5.43:** UV-Absorptionen eines Kupfer(I)-Komplexes, der durch die Reduktion einer Kupfer(II)-Spezies durch die Peptidbindungen von Proteinen entsteht. In diesem Beispiel wurde der BCA-Assay für verschieden konzentrierte BSA-Lösungen durchgeführt.

### UV-Methode

BSA zeigt eine signifikante Absorption bei einer Wellenlänge von 280 nm. Abb. 5.44 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der BSA-Konzentration und der Absorption. Der Hintergrund des Phosphatpuffers wurde von den Absorptionswerten abgezogen. Im Vergleich zum BCA-Assay oder einer TOC-Messung ist eine schnellere Bestimmung der BSA-Konzentration möglich.

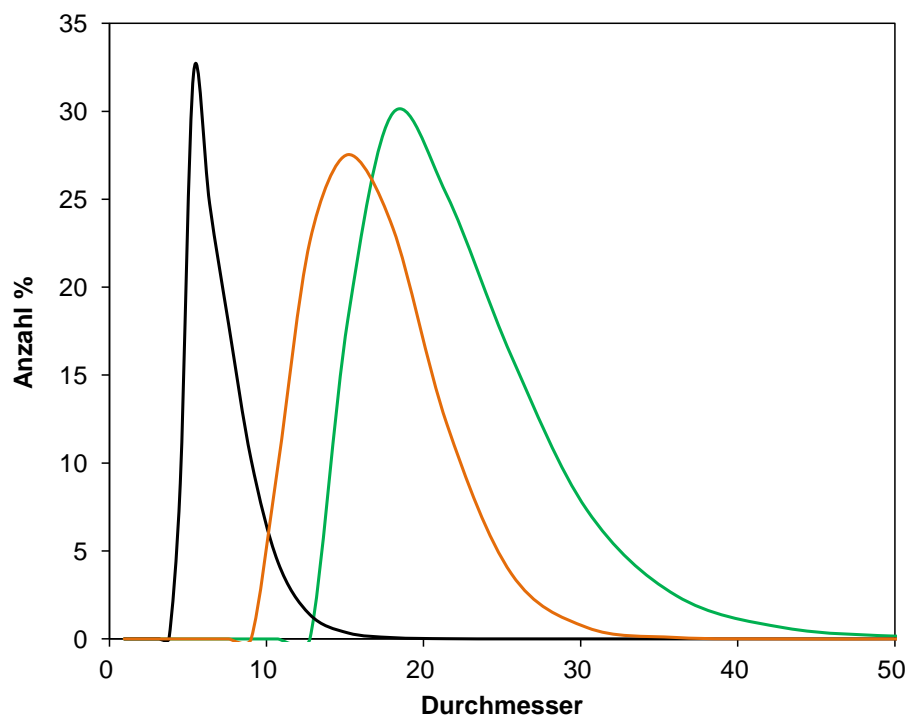


**Abb. 5.44:** UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 280 nm in Abhängigkeit von der BSA-Konzentration.

## Ergebnisse

### 5.6.4 HS-40-NP/BSA-Mischung

Eine Mischung aus HS-40-NP und BSA wurde in Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8 angesetzt. Die Konzentration der beiden Fraktionen in der Mischung betrug jeweils 0.25 g/L. Abb. 5.45 zeigt das DLS Spektrum im Vergleich zu den Spektren der BSA und HS-40-NP Einzelmessungen. Die Größenverteilung der Mischung offenbart, dass die kleineren BSA-Kolloide von den größeren HS-40-NP überdeckt werden. Der mittlere Durchmesser des Gemischs beträgt 18 nm. Im Vergleich dazu beträgt der anzahlgewichtete, mittlere Durchmesser der HS-40-NP 15 nm.



**Abb. 5.45:** DLS Spektren von BSA (schwarze Kurve), HS-40-NP (orangene Kurve) und einer HS-40-NP/BSA-Mischung (grüne Kurve). Die Konzentration in der Mischung betrug jeweils 0.25 g/L.

## 5.7 Adsorptionsexperimente

### 5.7.1 Silica-NP

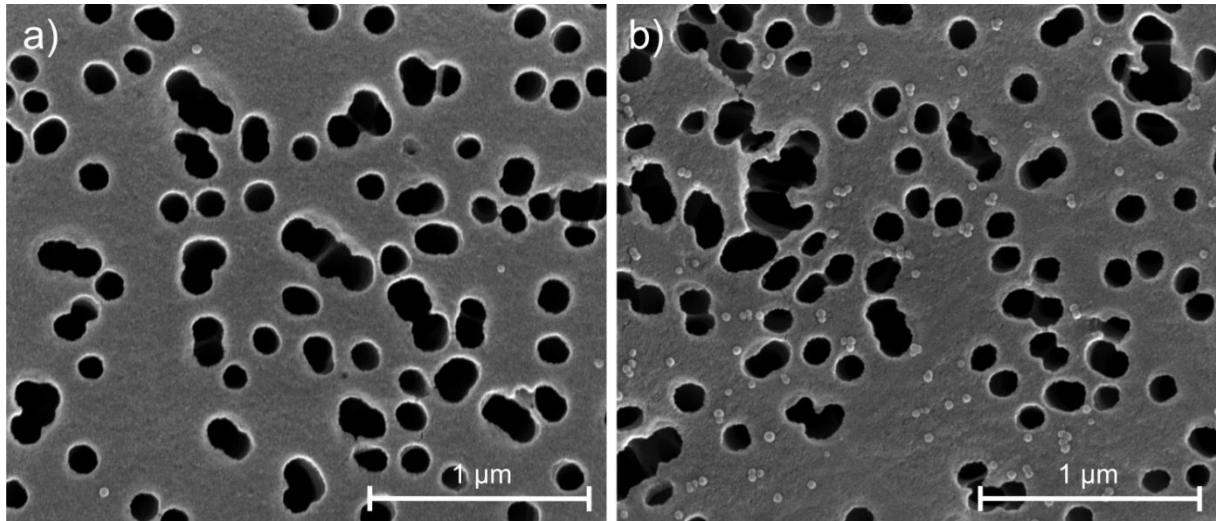
Zur Evaluierung der Wechselwirkung zwischen Silica-NP und Membranen wurden Adsorptionsexperimente unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Neben Basismembranen und PET80-g-PNIPAAm-Membranen wurden auch Experimente mit primärfunktionalisierten Membranen durchgeführt. Dabei wurden sowohl der pH-Wert als auch die Temperatur variiert.



## Ergebnisse

### 5.7.1.1 PET80-Basismembranen

Abb. 5.46 zeigt PET80-Basismembranen nach Durchführung von Adsorptionsexperimenten mit TM-50-NP bei 23 und 45 °C bei einem pH-Wert von 10. Bei 23 °C sind nur vereinzelt TM-50-NP zu erkennen, während bei 45 °C eine leicht erhöhte Menge an NP festzustellen ist. Insgesamt ist aber kaum ein Fouling der Membran zu erkennen.

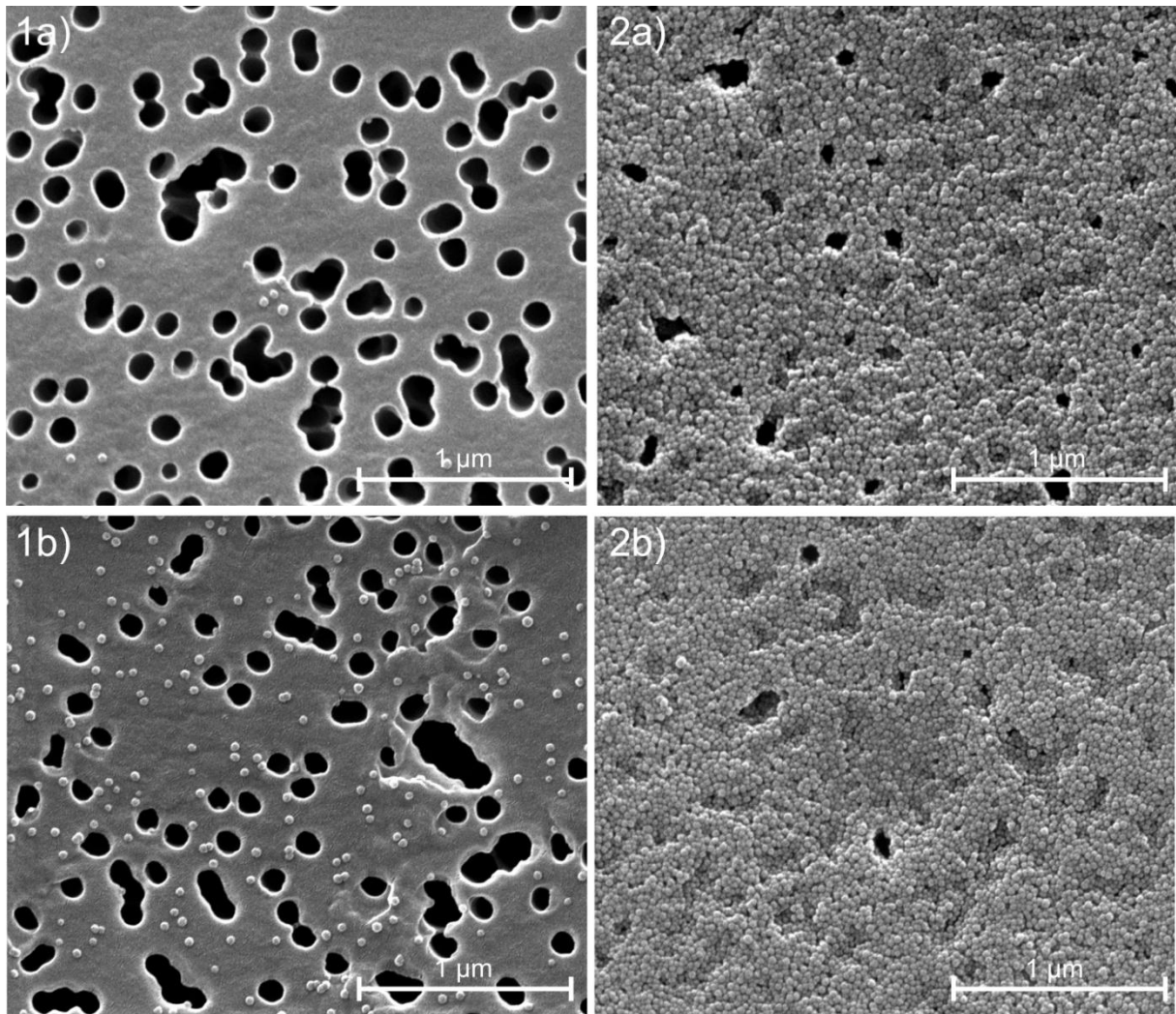


**Abb. 5.46:** PET80-Basismembranen nach Durchführung eines Adsorptionsexperimentes mit TM-50-NP bei pH 10: a) Adsorption bei 23 °C; b) Adsorption bei 45 °C (100 000-fache Vergrößerung).

### 5.7.1.2 PET80-g-PNIPAAm-Membranen

Für die Durchführung der Adsorptionsexperimente nach der Funktionalisierung wurden Membranen mit ähnlichem DG hergestellt. Die trockene Schichtdicke variiert zwischen 14 und 15 nm. In Abb. 5.47 sind die REM-Aufnahmen nach Adsorptionsexperimenten mit diesen Membranen bei zwei verschiedenen pH Werten, 3 und 10, und zwei verschiedenen Temperaturen, 23 und 45 °C, gezeigt. Die Teilbilder 1a) und b) zeigen die Ergebnisse bei einem pH-Wert von 10 und variiert Temperatur. 1a) zeigt das Ergebnis nach Adsorption bei 23 °C, während 1b) das Ergebnis nach Adsorption bei 45 °C darstellt. Insgesamt sind wie bei den PET80-Basismembranen nur sehr wenige TM-50-NP auf der Membranoberfläche adsorbiert. Bei höherer Temperatur ist auch hier eine leicht erhöhte Anzahl adsorbierter Partikel festzustellen. Die Situation ändert sich mit der Verringerung des pH-Wertes auf einen Wert von 3. Das Teilbild 2a) zeigt das Ergebnis der Adsorption bei einer Temperatur von 23 °C und Teilbild 2b) nach 45 °C. In beiden Fällen ist eine geschlossene Multilagen-Schicht von TM-50-NP auf der Membranoberfläche zu sehen. Nach 45 °C ist die Menge an adsorbierten NP größer, was sich vor allem an der Mehrzahl an vollständig blockierten Poren bemerkbar macht.

## Ergebnisse



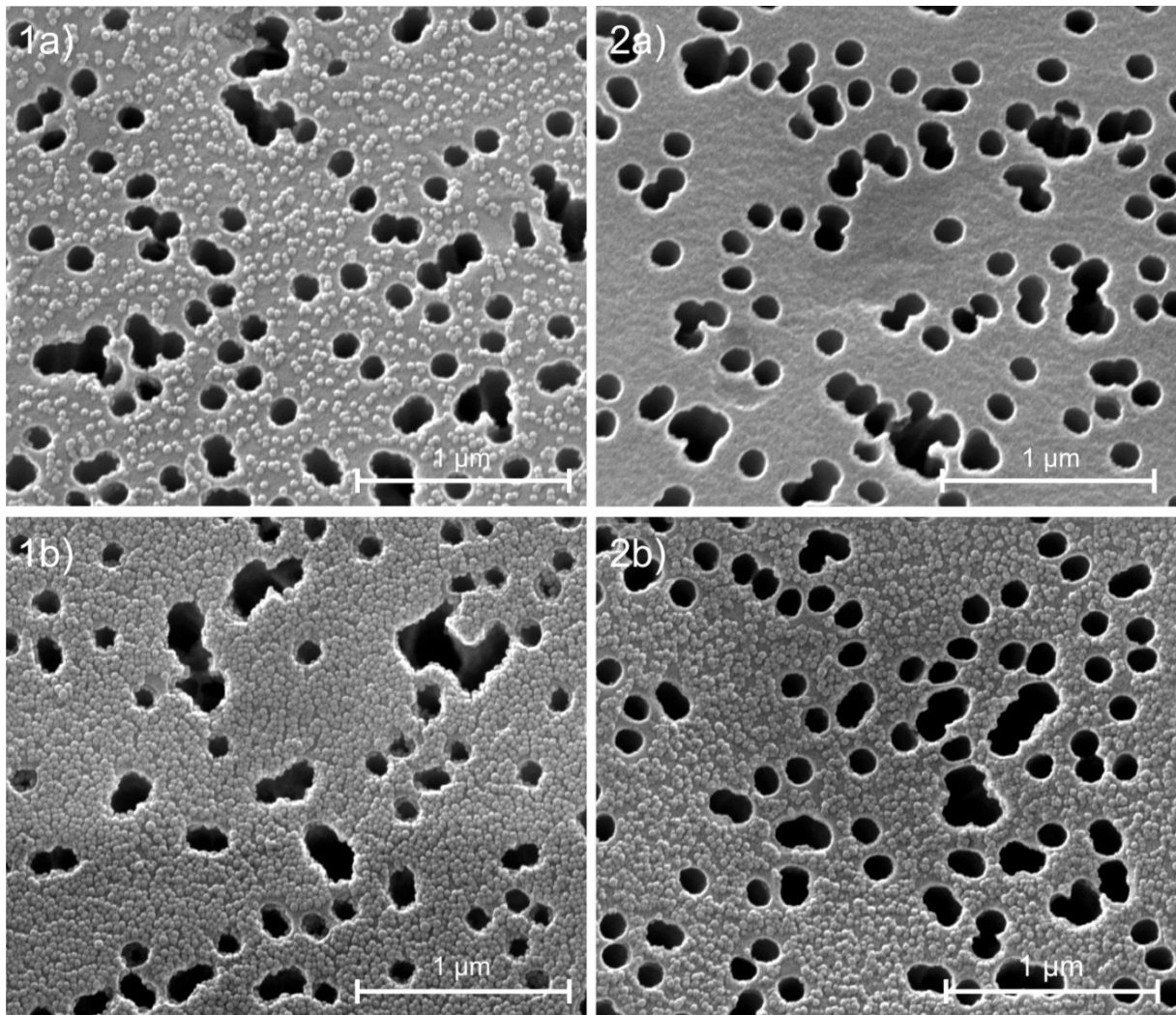
**Abb. 5.47:** PET80-g-PNIPAAm-Membranen nach Durchführung von Adsorptionsexperimenten mit TM-50-NP. 1a)  $DG = 1.68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 15 nm, Adsorption bei pH 10 und 23 °C; 1b)  $DG = 1.52 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 14 nm, Adsorption bei pH 10 und 45 °C; 2a)  $DG = 1.55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 15 nm, Adsorption bei pH 3 und 23 °C; 2b)  $DG = 1.57 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 14 nm, Adsorption bei pH 3 und 45 °C (alle mit 100 000-facher Vergrößerung).

### 5.7.1.3 Membranen nach der Primärfunktionalisierung

Abb. 5.48 zeigt die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente von TM-50-NP auf „aminierten“ Membranen und Membranen nach Umsetzung mit Diethylamin. Die Teilbilder 1a) und b) stellen die Ergebnisse der „aminierten“ Membranen bei pH 10 und 3 dar. Bei pH 10 ist eine Vielzahl von TM-50-NP auf der Membranoberfläche zu sehen, wobei sich noch keine vollständige Monolage bildet. Im Gegensatz dazu ist bei pH 3 die Bildung von vollständigen Multilagen zu erkennen.

Die Ergebnisse der Membranen nach Umsetzung mit Diethylamin bei pH 10 und 3 lassen sich in den Teilbildern 2a) und b) finden. Bei pH 10 ist keinerlei Adsorption von TM-50-NP zu erkennen, während sich bei pH 3 fast eine geschlossene Monolage um die Membranporen herum bildet.

## Ergebnisse

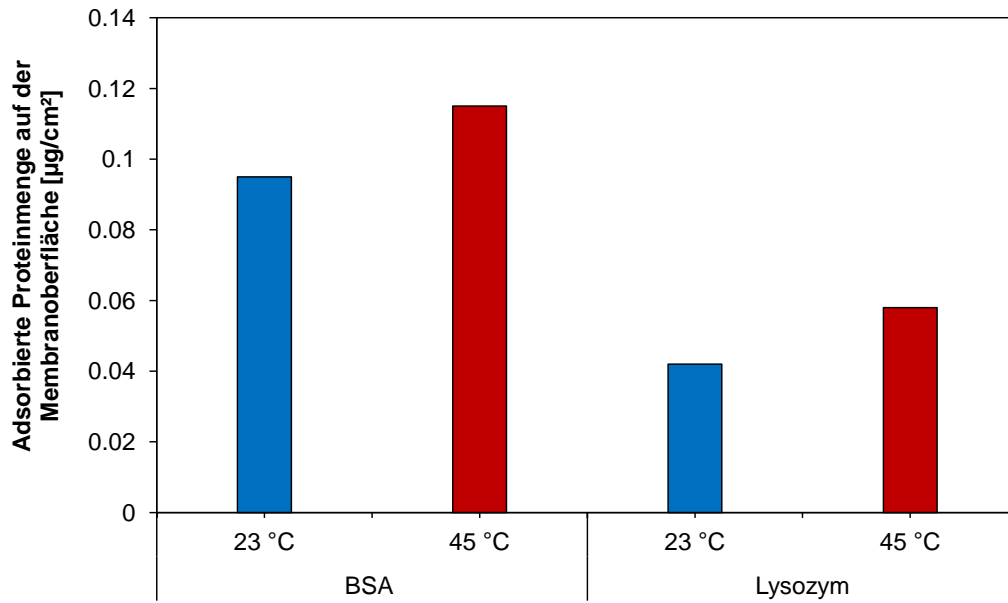


**Abb. 5.48:** REM-Aufnahmen nach Adsorptionsexperimenten mit TM-50-NP und primärfunktionalisierten Membranen bei 23 °C und variiertem pH-Wert. 1a) Aminierte Membran nach Adsorption bei pH 10; 1b) Aminierte Membran nach Adsorption bei pH 3; 2a) Membran nach Umsetzung mit Diethylamin, Adsorption bei pH 10; 2b) Membran nach Umsetzung mit Diethylamin, Adsorption bei pH 3 (alle mit 100 000-facher Vergrößerung).

### 5.7.2 Proteine

Mit Hilfe von Adsorptionsexperimenten wurde die Wechselwirkungen zwischen den Proteinen BSA und Lysozym mit PET30-*g*-PNIPAAm Membranen untersucht. Abb. 5.49 zeigt die adsorbierten Proteinmengen auf den Membranen, die mittels TOC-Messung ermittelt wurden. Bei beiden Temperaturen ist die Menge an adsorbierten BSA doppelt so hoch wie die adsorbierte Menge an Lysozym. Für beide Proteine ist bei 45 °C eine Erhöhung der adsorbierten Proteinmenge von 20 % festzustellen.

## Ergebnisse



**Abb. 5.49:** Adsorbierte Mengen an BSA und Lysozym auf PET30-g-PNIPAAm Membranen. Die Experimente wurden bei 23 und 45 °C durchgeführt. Die Werte wurden auf die Probenoberfläche von 1431  $\text{cm}^2$  bezogen. DG-Werte der Membranen für die BSA-Experimente: 0.31  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 23 °C; 0.36  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 45 °C. DG-Werte der Membranen für die Lysozym-Experimente: Jeweils 0.42  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 23 und 45 °C.

## 5.8 Filtrationsexperimente

Die in den nächsten Kapiteln beschriebenen Filtrationsexperimente sollen einen Eindruck darüber vermitteln, wie sich die temperaturabhängige Schaltbarkeit der mit PNIPAAm funktionalisierten Membranen bei der Filtration von Nanopartikeln bemerkbar macht. Vor jeder Filtration wurden die Membranen nach Durchführung der SI-ATRP wie in Abschnitt 5.4.5 beschrieben charakterisiert. Die Filtrationen wurden jeweils bei 23 und 45 °C durchgeführt und die Flüsse und Nanopartikel-Rückhalte der Membranen untersucht. Es wurden die Nanopartikel und Proteine verwendet, die in Abschnitt 5.6 charakterisiert worden sind.

### 5.8.1 Filtration von Silica-NP

#### 5.8.1.1 PET80 und 30-Basismembranen

Zunächst wurden PET80- und 30-Basismembranen für die Filtration von HS-40-NP, TM-50-NP und eine HS-40/TM-50-NP-Mischung verwendet. Bei der Durchführung der Ultrafiltrationsexperimente wurde darauf geachtet, dass die initialen Flüsse bei jeder Filtration in einem ähnlichen Bereich liegen (vgl. Tab. 5.7). Um den negativen Einfluss der Konzentrationspolarisation auf die Filtrationsleistung gering zu halten, wurden die transmembranen Drücke bzw. Flüsse möglichst klein gehalten. Um zu einer besseren Einschätzung bezüglich dieses Einflusses zu kommen wurden die kritischen Flüsse bestimmt. Die Ergebnisse dazu befinden sich im nächsten Abschnitt. Anschließend werden die Filtrationsergebnisse erläutert.

**Tab. 5.7:** Initiale Flüsse, relative Flüsse  $J/J_0$  und Rückhalte für Filtrationen mit PET80- und PET30-Basismembranen. a = Relativer Fluss, nachdem 10 mL der Dispersion durch die Membran gefiltert wurden. b = Der Rückhalt wurde mittels Fluoreszenz-Spektrometer bestimmt.

Membran	Art der Dispersion	Druck [mbar]	Initialer Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	$J/J_0^a$	Rückhalt <sup>b</sup> [%]
PET80 @ 23°C	TM-50	100	94	0.43	55
PET80 @ 45°C	TM-50	100	114	0.37	34
PET80 @ 23°C	HS-40	50	80	0.60	1
PET30 @ 23°C	TM-50	2000	59	0.82	93
PET30 @ 45°C	TM-50	1000	69	0.83	98
PET30 @ 23°C	HS-40	2000	60	0.65	22
PET80 @ 23°C	TM-50/HS-40	50	79	0.53	k.A.
PET30 @ 23°C	TM-50/HS-40	200	8	0.81	62

### *Bestimmung des kritischen Flusses*

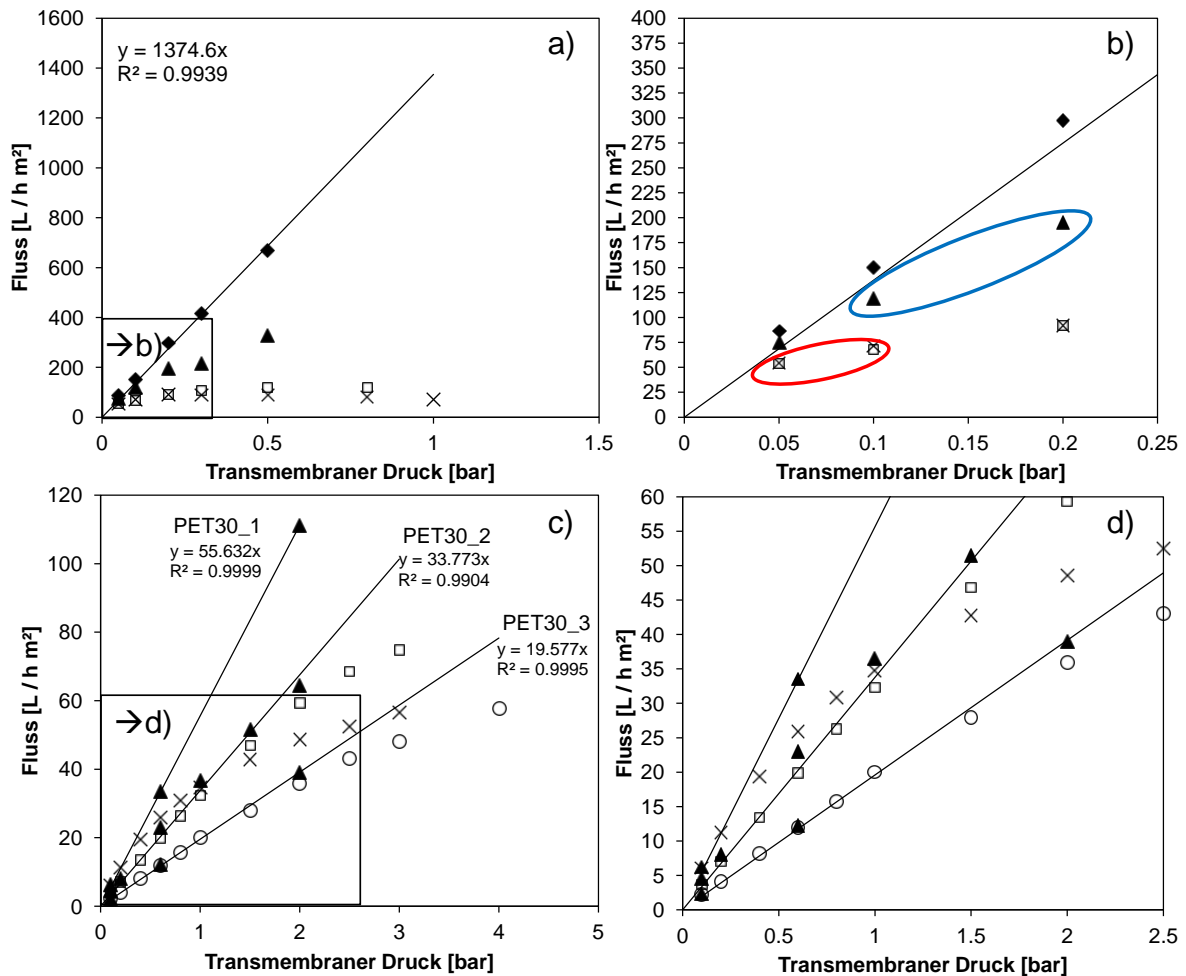
Die Untersuchungen zum kritischen Fluss der Membranen wurden durchgeführt, um die möglichst besten Filtrationsbedingungen zu evaluieren. Wenn Filtrationen unterhalb des kritischen Flusses durchgeführt werden, dann sollte der rasche Aufbau eines Filterkuchens verhindert werden, der die Permeabilität und die Selektivität der Membran stark beeinträchtigen kann. Abb. 5.50 zeigt eine Auftragung des Permeatflusses gegen den transmembranen Druck. Eine deutliche Abweichung der Kurve des Filtrationsflusses von der Wasserfluss-Kurve zeigt eine Konzentrationspolarisation an, welche schließlich zum Aufbau eines Filterkuchens führt. Die Messungen wurden sowohl für HS-40- und TM-50-NP als auch mit einer Mischung aus beiden bei einer Konzentration von 0.5 g/L durchgeführt. Der kritische Fluss für die Filtration der TM-50-NP durch eine PET80-Basismembran liegt in einem Bereich zwischen 50 und 75 L/m<sup>2</sup> h (siehe Abb. 5.50b, rot markierter Bereich). In diesem Bereich weicht die Kurve des Filtrationsflusses deutlich von der des Wasserflusses ab. Der Filtrationsfluss bleibt über den weiteren Druckbereich konstant. Die HS-40-NP-Filtrationen offenbaren einen höheren kritischen Flussbereich zwischen 110 und 190 L/m<sup>2</sup> h (vgl. Abb. 5.50b, blau markierter Bereich). Bei der Filtration einer HS-40/TM-50-NP-Mischung wird deutlich, dass der Bereich des kritischen Flusses identisch mit dem für die TM-50-NP ist.

Innerhalb einer Reihe von PET30-Basismembranen ist eine höhere Abweichung der Flüsse von Probe zu Probe zu beobachten (vgl. Abb. 5.50c und d). Die Wasserflüsse in Abhängigkeit des Druckes werden somit für jede Probe gezeigt (PET30\_1-3). Die Wasserflüsse der PET80-Basismembranen sind von Probe zu Probe deutlich konstanter. Aufgrund dieser intrinsisch verschiedenen Permeabilitäten kann für den kritischen Fluss nur ein gemeinsamer Bereich von HS-40- und TM-50-NP angegeben werden. Dieser liegt zwischen 25 und 60 L/m<sup>2</sup> h. Im Vergleich zu den PET80-Basismembranen ist der kritische Fluss hier kleiner.

Der initiale Fluss für die Filtration der TM-50-NP durch die PET80-Basismembranen liegt bei 94 L/m<sup>2</sup> h bei 23 °C und bei 114 L/m<sup>2</sup> h bei 45 °C (bei jeweils 50 mbar transmembranem Druck), also etwas oberhalb des kritischen Flusses (vgl. Tab. 5.7). Für die HS-40-NP-Filtrationen befindet sich der initiale Fluss bei 80 L/m<sup>2</sup> h, also gut unterhalb des kritischen Flusses. Sowohl für die Filtration der TM-50-NP als auch der HS-40-NP durch PET30-Basismembranen liegt der initiale Fluss im Bereich des kritischen Flusses. Bei der Filtration der HS-40/TM-50-NP-Mischung durch die PET80-Basismembran liegt der initiale Fluss bei 79 L/m<sup>2</sup> h und damit wie für die TM-50-NP-Filtration leicht oberhalb des kritischen Flusses. Die Filtration dieser Mischung durch

## Ergebnisse

eine PET30-Basismembran wurde bei einem initialen Fluss von 8 L/m<sup>2</sup> h durchgeführt und damit deutlich unterhalb des kritischen Flusses.



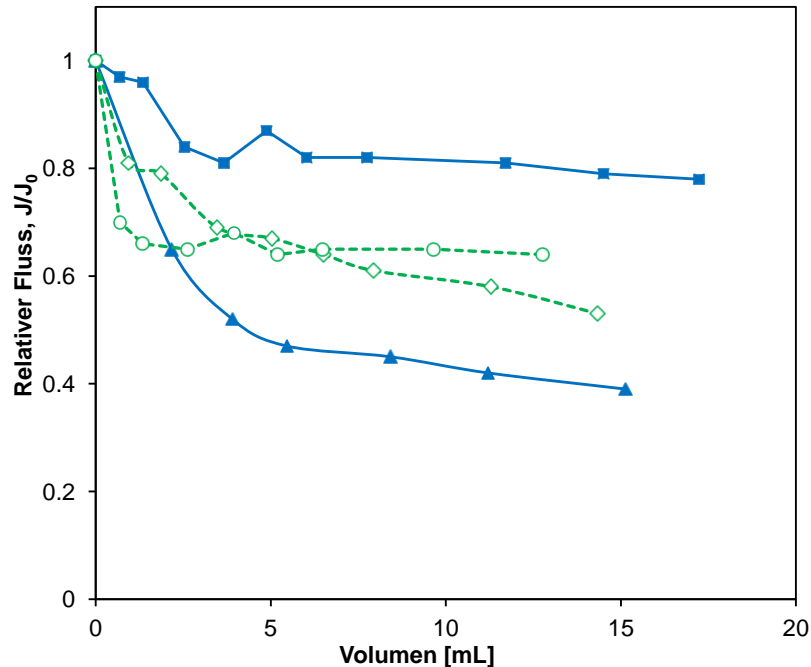
**Abb. 5.50:** Bestimmung des kritischen Flusses für PET80- und 30-Basismembranen. Der transmembrane Druck ist gegen den Permeatfluss aufgetragen. a) PET80-Basismembranen:  $\blacklozenge$  = Fluss einer Lösung aus 0.01 mol/L Natriumchlorid in Reinstwasser;  $\blacktriangle$  = HS-40-NP;  $\times$  = TM-50-NP und  $\square$  = TM-50/HS-40-NP-Mischung. b) Vergrößerung des rechteckigen Ausschnittes in a). Die rot markierte Fläche markiert den Bereich des kritischen Flusses der Filtration von TM-50-NP und HS-40/TM-50-NP, während die blaue Fläche den Bereich des kritischen Flusses der Filtration von HS-40-NP zeigt. c) PET30-Basismembranen (PET30\_1-3):  $\blacktriangle$  Fluss einer Lösung aus 0.01 mol/L Natriumchlorid in Reinstwasser für drei verschiedene PET30-Basismembranen;  $\times$  = HS-40-NP;  $\square$  = TM-50-NP,  $\circ$  = TM-50/HS-40-NP-Mischung. d) Vergrößerung des rechteckigen Ausschnittes in c).

### Monomodale Silica-NP

In Abb. 5.51 ist der relative Fluss  $J/J_0$  gegen das filtrierte Volumen aufgetragen. Nachdem 10 mL einer TM-50-NP-Dispersion durch die PET80-Basismembran filtrierte wurde, fiel der Filtrationsfluss um 57 % des Ursprungsflusses ab. Der Rückhalt beträgt 55 % (vgl. Tab. 5.7). Das analoge Experiment bei 45 °C liefert einen Rückhalt von 34 %, mit einem Flussabfall von 63 %, was im gleichen Bereich wie für das Experiment bei 23 °C liegt. Im Gegensatz dazu ist der Flussabfall für die Filtration durch eine PET30-Basismembran etwa drei Mal kleiner, das heißt nur 18 %. Der Rückhalt liegt dabei bei 93 %. Bei der analogen Filtration bei 45 °C liegen sowohl der Flussabfall

## Ergebnisse

(17 %) als auch der Rückhalt (98 %) im gleichen Bereich. Die kleineren HS-40-NP können sowohl die PET80- als auch die PET30-Basismembranen passieren, die Rückhalte liegen bei 0 bzw. 22 %. Der Flussabfall beträgt dabei für die PET80-Basismembran 40 % und für die PET30-Basismembran 35 %.



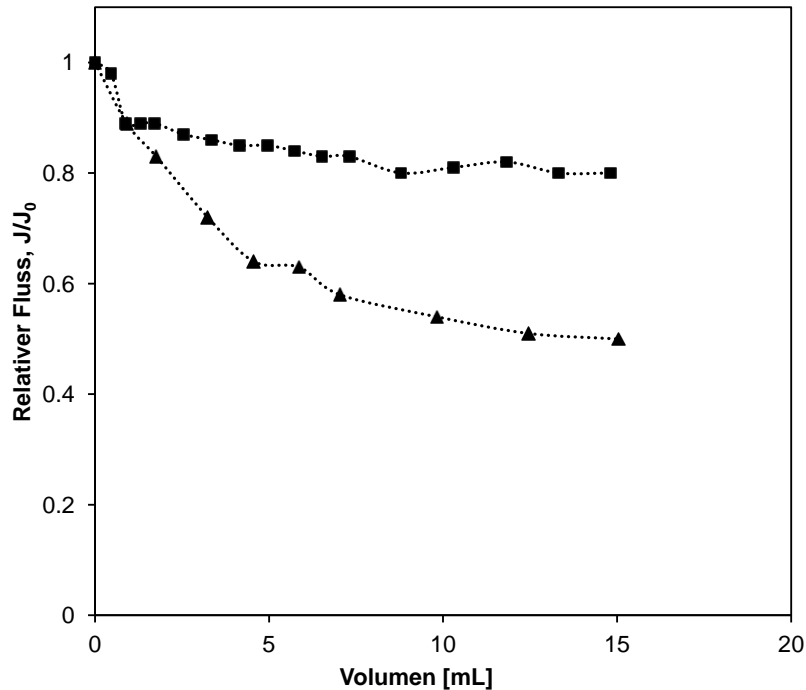
**Abb. 5.51:** Flussprofile der Ultrafiltration von HS-40- und TM-50-Silica-NP durch PET80- und PET30-Basismembranen. Blaue, durchgezogene Kurven: TM-50-NP, ■ = PET30, ▲ = PET80. Grüne, gestrichelte Kurven: HS-40-NP, ○ = PET30, ◇ = PET80.

### HS-40/TM-50-NP-Mischung

Die Ultrafiltration der HS-40/TM-50-NP-Mischung sollte klären ob es möglich ist, die Nanopartikel aufgrund ihrer Größendifferenz voneinander zu trennen. Es wurden sehr geringe transmembrane Drücke aufgewendet um Effekte der Konzentrationspolarisation zu verringern. Dies galt insbesondere für die PET30-Membranen. Abb. 5.52 zeigt die Flussprofile für die Ultrafiltration durch die PET80- und PET30-Basismembranen. Die Kurven ähneln den Flussprofilen der Filtration von TM-50-NP (vgl. Abb. 5.51). Der Flussabfall beträgt 47 % für PET80- und 19 % für die PET30-Basismembran. Offensichtlich wird das Verhalten der Ultrafiltration vom Einfluss der größeren TM-50-NP dominiert (vgl. Abb. 5.51).



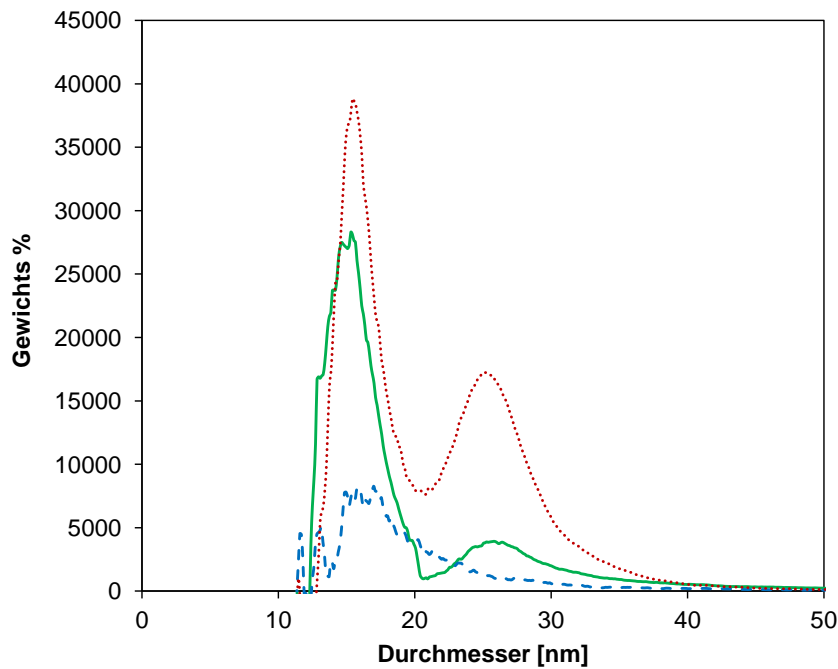
## Ergebnisse



**Abb. 5.52:** Flussprofil der Ultrafiltration einer 1:1 Mischung aus HS-40- und TM-50-NP durch PET80- und PET30-Basismembranen. ■ = PET30; ▲ = PET80.

Für die Ultrafiltration mit Hilfe der PET30-Basismembran wurden Feed, Permeat und Retentat mittels analytischer Scheibenzentrifuge analysiert, um die Möglichkeit einer Größenfraktionierung zu untersuchen (vgl. Abb. 5.53). Die Größenverteilung des Feeds zeigt zwei Peaks, einen bei 25 nm für die TM-50-NP und einen bei 15 nm für die HS-40-NP (vgl. auch Abb. 5.33). Im Permeat können nur die kleineren HS-40-NP gefunden werden (gestrichelte, blaue Kurve), während im Retentat eine hohe Konzentration an TM-50-NP gefunden wird. Sowohl die HS-40- als auch die TM-50-NP reichern sich im Retentat an und nur eine relativ kleine Menge an HS-40-NP befindet sich im Permeat. Der Gesamtpartikelrückhalt kann durch Integration der Feed- und Permeatkurve bestimmt werden. Die Analyse ergibt einen Wert von etwa 62 %. Mit dieser Untersuchung wurde geklärt, dass eine Fraktionierung von Nanopartikeln mit Hilfe von Kernspurmembranen, basierend auf Größendifferenzen, möglich ist.

## Ergebnisse



**Abb. 5.53:** Mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge gemessenen Größenverteilungen im Permeat (blaue Kurve), Retentat (rote Kurve) und Feed (grüne Kurve). Eine 1:1 HS-40/TM-50-NP-Mischung wurde durch eine PET30-Basismembran filtriert (vgl. auch Abb. 5.52).

### 5.8.1.2 PET80-*g*-PNIPAAm (maximale Initatordichte)

Ultrafiltrationen mit monomodalen Silica-NP und der Mischung aus HS-40- und TM-50-NP wurden auch mit PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit verschiedenen Pfropffunktionalisierungsgraden durchgeführt. Um das Membranfouling zu berücksichtigen wurde jedes Experiment mit einer separaten Probe durchgeführt. Der initiale Fluss sollte für Membranen mit demselben oder ähnlichem Funktionalisierungsgrad für Filtrationen bei 23 und 45 °C in einem ähnlichen Bereich liegen. Durch den temperaturabhängigen Schalteffekt des auf den Porenwänden gepfropften PNIPAAm ändert sich die Porosität der Membran. Ohne eine ausreichende Anpassung des transmembranen Druckes bzw. des Flusses würde der Massentransport durch die Membran bei 45 °C im Vergleich zu einer Filtration bei 23 °C sehr viel schneller sein, was zu einer höheren Konzentrationspolarisation führen würde. Aufgrund von signifikant unterschiedlichen Permeabilitäten sind die Flüsse von Membranen mit unterschiedlichen Pfropffunktionalisierungsgraden nicht identisch. Die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser jeder verwendeten Membranprobe sind in Tab. 5.8 genauso gezeigt, wie der transmembrane Druck, der initiale Fluss und der relative Fluss  $J/J_0$ .

## Ergebnisse

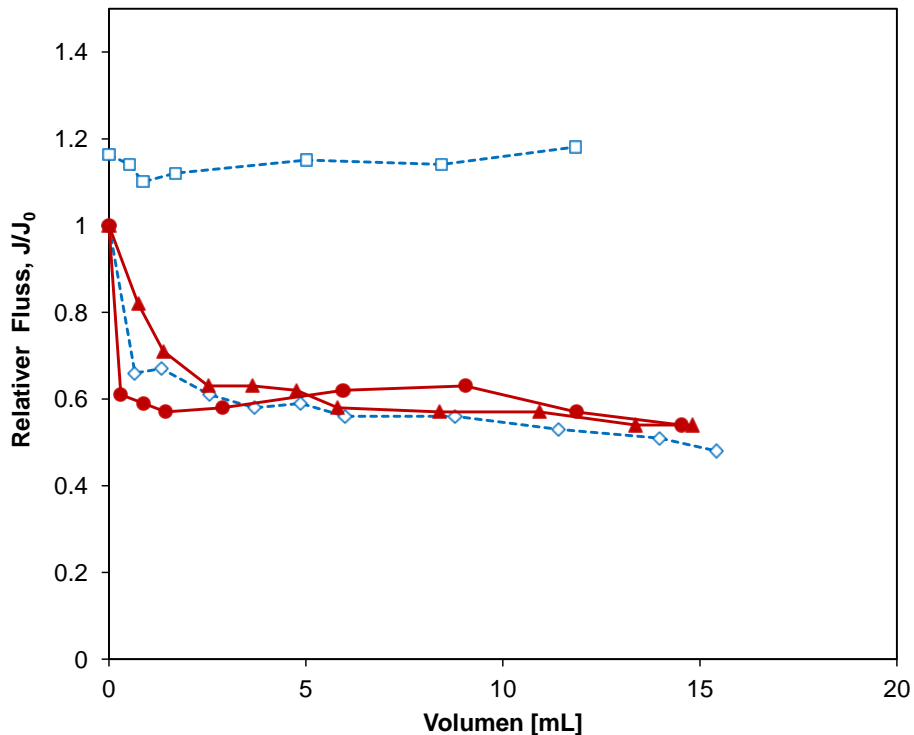
**Tab. 5.8:** Filtrationsdaten der PET80-g-PNIPAAm-Membranen. a = hydrodynamischer Porendurchmesser; b = relativer Fluss  $J/J_0$  nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	Art der Dispersion	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ]	$J/J_0^b$
M-1 @ 23°C	0.29	104	TM-50	100	57	0.55
M-2 @ 23°C	1.24	68	TM-50	200	34	0.95
M-3 @ 23°C	1.83	27	TM-50	1000	7	1.14
M-1 @ 45°C	0.51	107	TM-50	50	64	0.57
M-2 @ 45°C	1.25	80	TM-50	50	29	0.57
M-3 @ 45°C	1.81	78	TM-50	50	13	0.58
M-4 @ 23°C	0.58	100	HS-40	100	55	0.48
M-5 @ 23°C	1.45	44	HS-40	1000	30	0.66
M-6 @ 23°C	1.58	23	HS-40	1000	2	1.25
M-4 @ 45°C	0.59	105	HS-40	50	71	0.85
M-5 @ 45°C	1.36	83	HS-40	50	28	0.86
M-6 @ 45°C	1.92	55	HS-40	50	4	0.75

### *TM-50-NP-Filtrationen*

Abb. 5.54 zeigt die Flussprofile für Ultrafiltrationen von TM-50-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. Allgemein kann bei Filtrationen bei 23 °C in der Reihe M-1 bis M-3 eine Tendenz zu höheren Flussabfällen mit größeren Poren ausgemacht werden. M-1 weist einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 104 nm auf, während M-3 auf nur noch 27 nm kommt. Der Flussabfall für M-1 ist dabei zwei Mal höher als für M-3 (vgl. Tab. 5.8). Obwohl M-1 einen niedrigen Funktionalisierungsgrad von 0.29  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  hat, ist der Flussabfall im Vergleich zu einer PET80-Basismembran etwa 20 % kleiner (siehe Tab. 5.7). Für Membran M-3 kann dagegen kein Flussabfall beobachtet werden, vielmehr ist der relative Fluss für diese Probe größer als 1. Dieser Wert kann mit einem größeren systematischen Fehler bei Membranen mit sehr niedrigen Flüssen begründet werden (vgl. dazu die Diskussion in Abschnitt 6.8.1.2). Bei den 45 °C-Filtrationen befindet sich das auf der Membranoberfläche gepfropfte PNIPAAm in einem kollabierten Zustand. Für die beiden Membranen M-1 und M-3 kann unabhängig vom Fluss ein fast identischer Flussabfall (43 und 42 %) beobachtet werden. Der Flussabfall ist bei höherer Temperatur für M-3 etwa 56 % höher als bei 23 °C. Dabei wurde der initiale Fluss so eingestellt, dass er bei beiden Temperaturen ähnlich ist (7  $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$  bei 23 °C und 13  $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$  bei 45 °C). Für Membran M-1 ist der relative Fluss  $J/J_0$  bei 45 °C nahezu identisch mit dem bei 23 °C.

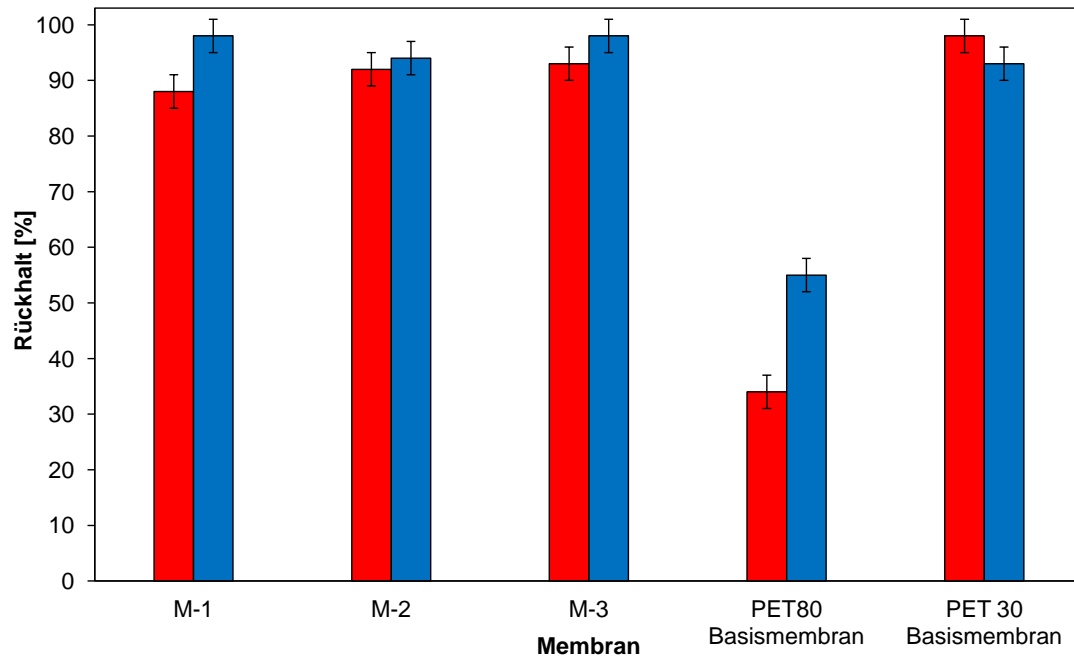
## Ergebnisse



**Abb. 5.54:** Flussprofile der Ultrafiltrationen von TM-50-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen.  $\diamond$  = M-1 bei 23 °C,  $\blacktriangle$  = M-1 bei 45 °C,  $\square$  = M-3 bei 23 °C,  $\bullet$  = M-3 bei 45 °C (vgl. Tab. 5.8); die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C.

In Abb. 5.55 sind die Rückhalte der funktionalisierten Membranen M-1 bis M-3 und der Basismembranen aufgetragen. Auffällig ist, dass die Rückhalte bei 23 °C für alle PET80-g-PNIPAAm-Membranen größer als 90 % sind. Die Werte sind für 45 °C Filtrationen nur wenig geringer. Der Rückhalt von Membran M-3 zum Beispiel lässt sich von 98 % bei 23 °C auf 93 % bei 45 °C schalten, was unter Berücksichtigung eines experimentellen Fehlers von 3 %, kein großer Unterschied ist. Die PET80-Basismembran zeigt bei beiden Filtrationstemperaturen den kleinsten TM-50-NP Rückhalt (55 % bei 23 °C und 34 % bei 45 °C). Der Rückhalt der PET30-Basismembranen ist bei beiden Filtrationstemperaturen größer als 90 %.

## Ergebnisse



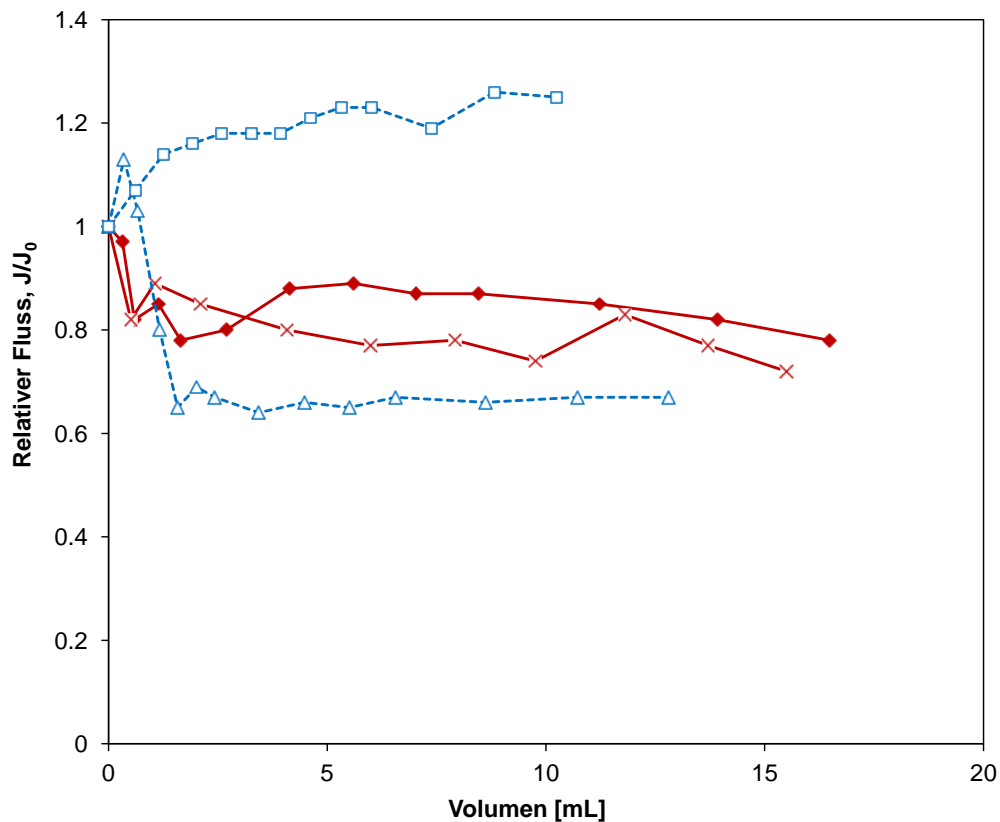
**Abb. 5.55:** Mittels Fluoreszenzspektrometer bestimmte Rückhalte der TM-50-NP, gemessen für Filtrationen mit Basismembranen und PET80-g-PNIPAAm-Membranen (vgl. Tab. 5.8); blaue Säulen = 23 °C, rote Säulen = 45 °C.

### HS-40-NP-Filtrationen

Abb. 5.56 zeigt die Flussprofile der Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen bei 23 und 45 °C. Bei 23 °C weist M-5 einen Flussabfall von 34 % auf, während M-6 überhaupt keinen Flussabfall zeigt. Der relative Fluss ist größer als eins, wie schon bei Membran M-3 der TM-50-NP-Filtration. In Abb. 5.57 sind die Rückhalte der funktionalisierten Membranen und Basismembranen für die HS-40-NP für beide Temperaturen aufgetragen. Die Rückhalte korrelieren dabei mit den berechneten hydrodynamischen Porendurchmessern der Membranen. Membran M-6 hält die HS-40-NP bei 23 °C nahezu vollständig zurück. Die Größe der Nanopartikel ist mit 21 nm (vgl. Abschnitt 5.6.1) identisch mit dem hydrodynamischen Porendurchmesser, der ebenfalls 21 nm beträgt (siehe Tab. 5.8). Der Rückhalt der Membran M-5 ist bei 23 °C mit 71 % geringer, wobei der Porendurchmesser mit 44 nm fast doppelt so groß ist wie der Partikeldurchmesser. Den niedrigsten Rückhalt bei 23 °C weist Membran M-4 auf. Er beträgt 36 %, wobei die Membran einen Porendurchmesser von 100 nm aufweist. Es lässt sich zusammenfassen, dass die Rückhalte mit kleiner werdenden hydrodynamischen Porendurchmessern (und mit steigendem DG) größer werden. Der kleinere Rückhalt mit größeren Porendurchmessern wird von einem höheren Flussabfall begleitet. So ist der Flussabfall von Membran M-4 mit 52 % am größten.

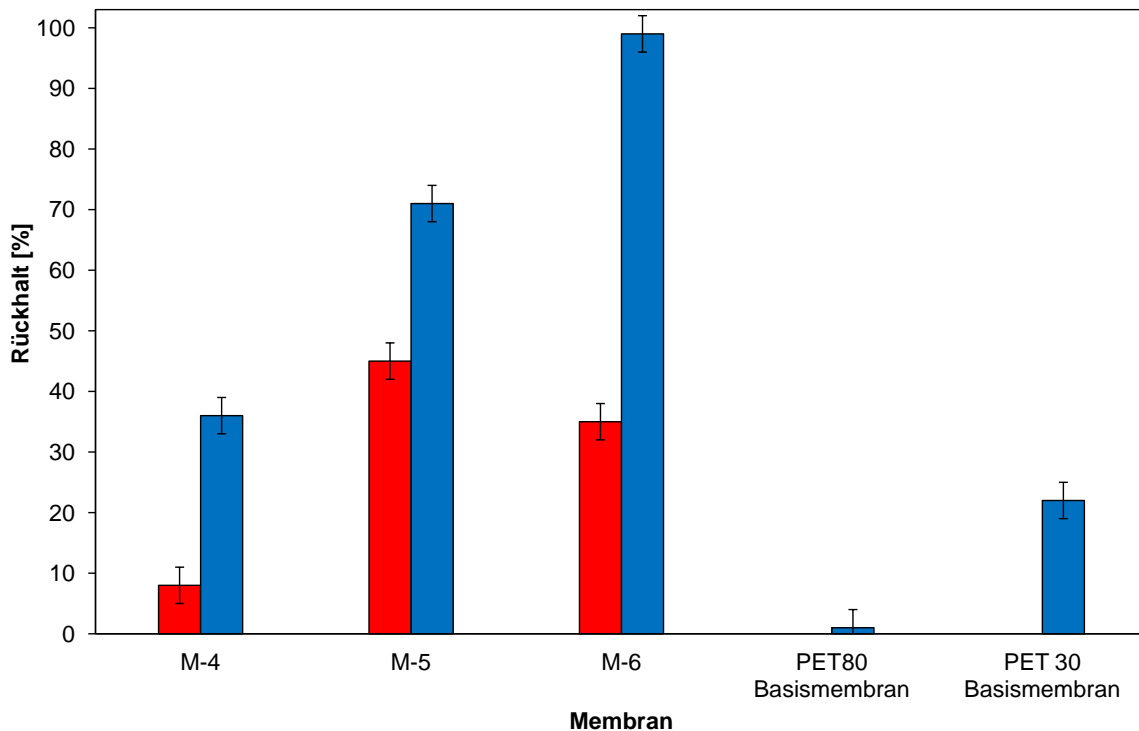
## Ergebnisse

Mit Anhebung der Filtrationstemperatur auf 45 °C wird der Rückhalt von jeder Membranprobe drastisch reduziert. Für die Membran M-4 kann der Rückhalt von 36 % auf 8 % reduziert werden. Die größte Änderung erfolgt für Membran M-6, bei welcher der Rückhalt von 99 % auf 35 % geschaltet werden kann. Der Membranporendurchmesser wird dabei von 22 nm bei 23 °C auf 55 nm bei 45 °C geschaltet. Die Flussabfälle befinden sich bei allen Proben in der gleichen Größenordnung und liegen zwischen 14 und 25 %. Für die Membranen M-4 und M-5, bei denen die Rückhalte jeweils weit unter 100 % liegen, sind die Flussabfälle kleiner als bei den entsprechenden Ultrafiltrationen bei 23 °C.



**Abb. 5.56:** Flussprofile für die Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen;  $\Delta$  = M-5 bei 23 °C,  $\blacklozenge$  = M-5 bei 45 °C,  $\square$  = M-6 bei 23 °C,  $\times$  = M-6 bei 45 °C (vgl. Tab. 5.8); die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C.

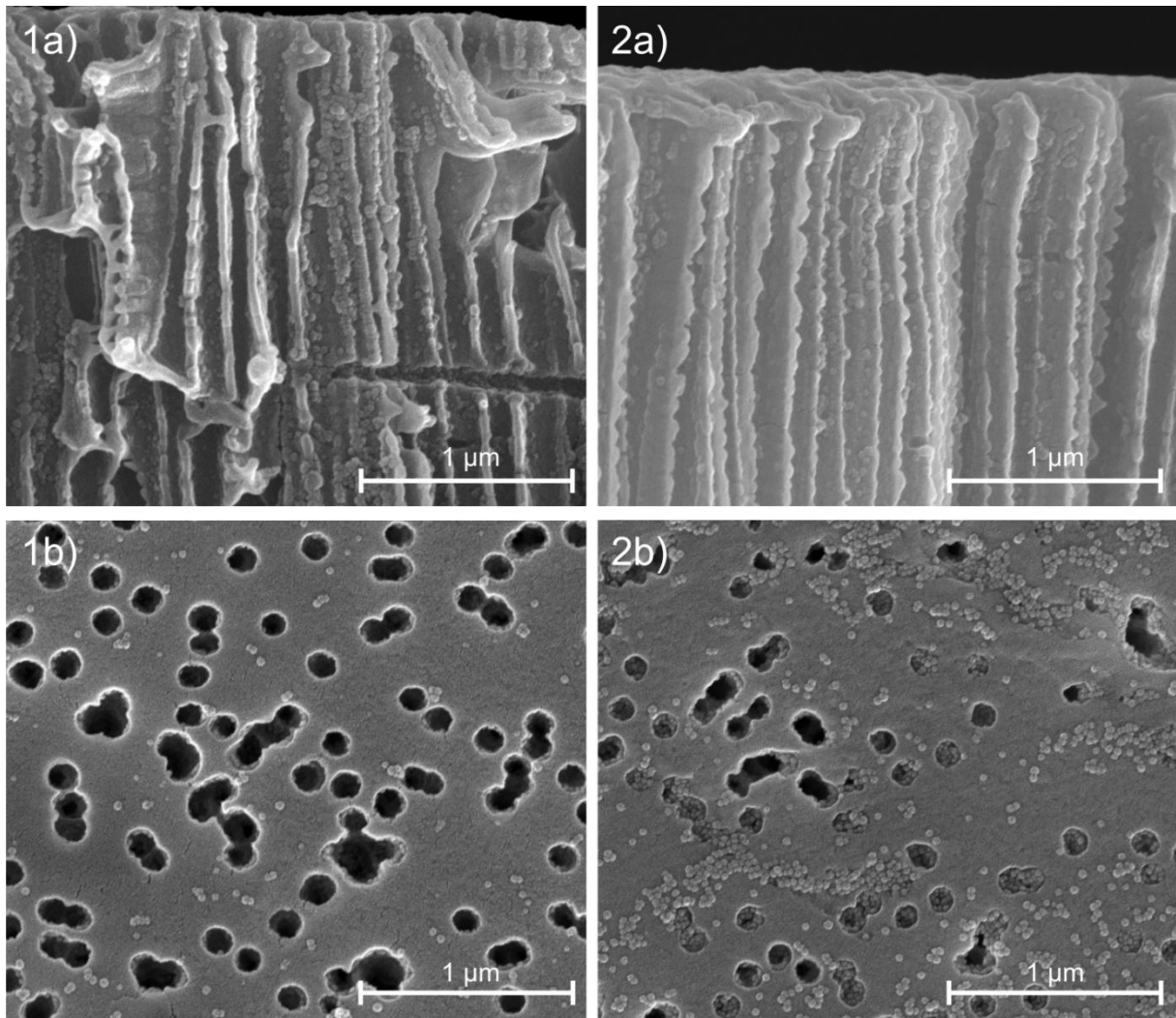
## Ergebnisse



**Abb. 5.57:** Photometrisch bestimmte Rückhalte der HS-40-NP, gemessen für Filtrationen mit Basismembranen und PET80-g-PNIPAAm-Membranen (vgl. Tab. 5.8); blaue Säulen = 23 °C, rote Säulen = 45 °C.

### REM-Analyse

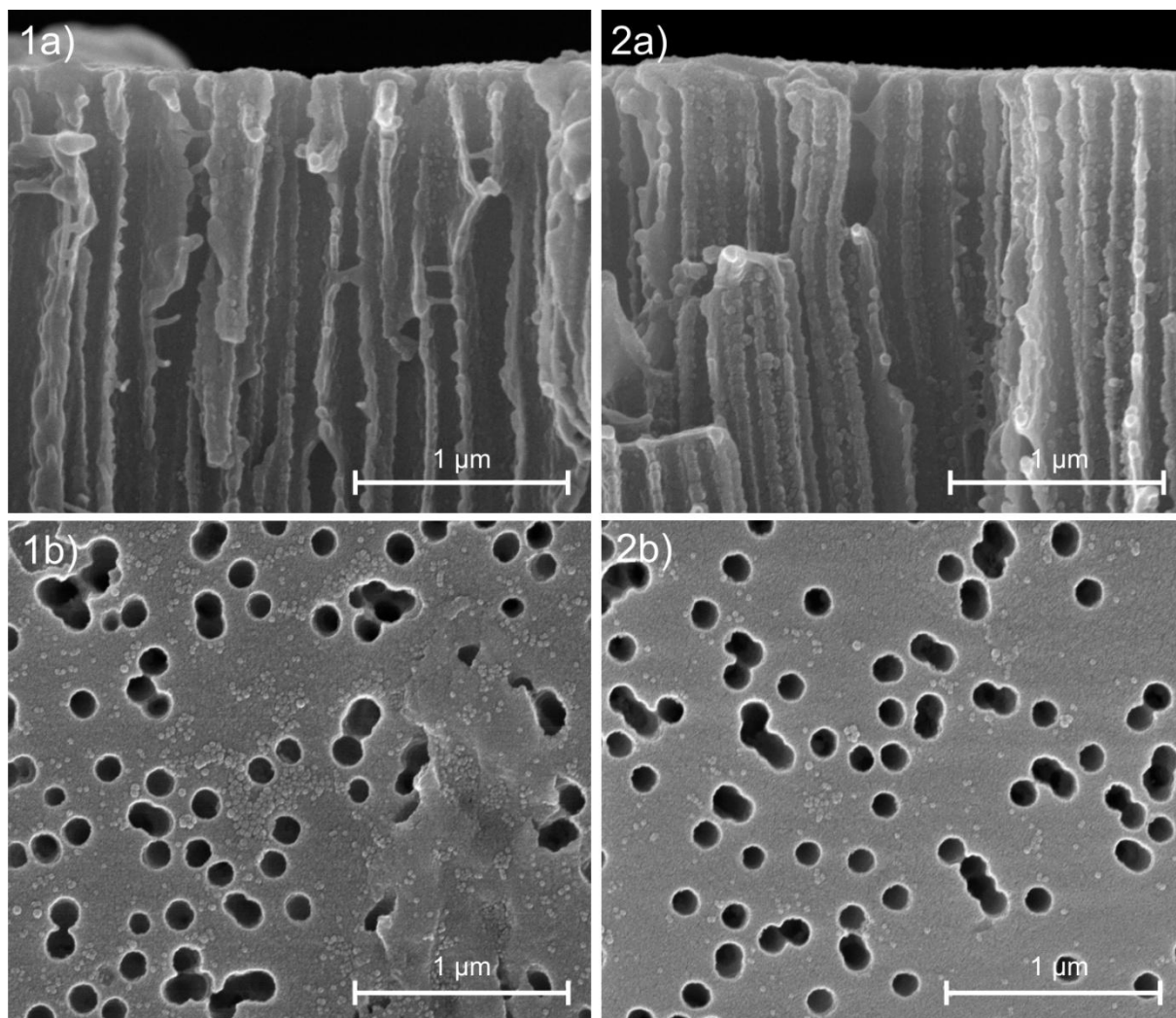
Um genauere Aussagen über den Mechanismus der Nanopartikel-Filtrationen machen zu können, wurden die Membranen mit dem niedrigsten DG nach der Filtration mit TM-50- und HS-40-NP im Rasterelektronenmikroskop analysiert. Abb. 5.58 zeigt sowohl die Membranoberfläche als auch den Querschnitt der Membranen M-1 nach den Filtrationen bei 23 und 45 °C. Die Teilbilder 1a) und b) zeigen die Morphologie der Membran nach der Filtration bei 23 °C. Sowohl an den Poreneingängen der Filtrationsseite als auch innerhalb der Poren finden sich viele TM-50-Partikel, die diese offensichtlich vollständig oder zumindest teilweise verstopfen. Auf der permeatseitigen Membranoberfläche sind dagegen nur wenige Partikel adsorbiert, es lassen sich aber auch aus dieser Perspektive TM-50-NP innerhalb der Poren erkennen. Nach der 45 °C-Filtration mit Membran M-1 wird der Effekt der Porenblockierung noch deutlicher (siehe Teilbilder 2a und b)). Deutlich erkennbar sind die Akkumulationen von TM-50-NP an den Poreneingängen. Die Sicht auf die Membranoberfläche lässt, noch deutlicher als bei der 23 °C-Filtration, die Verstopfung der Poren erkennen, die teilweise vollständig gefüllt sind. Auf der restlichen Membranoberfläche lassen sich dagegen, wie bei 23 °C, nur wenige NP finden, es kommt also nicht zur Ausbildung einer stabilen, geschlossenen NP-Schicht.



**Abb. 5.58:** REM-Aufnahmen nach der Filtration von TM-50-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit niedrigem DG: 1a und 1b): Aufnahme von Membran M-1 @ 23 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach der Filtration; 2a und 2b) Aufnahme von Membran M-1 @ 45 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach der Filtration (alle mit 100 000-facher Vergrößerung).

In Abb. 5.59 finden sich die REM-Aufnahmen der Membranen M-4 nach der Filtration von HS-40-NP bei 23 und 45 °C. Die Teilbilder 1a) und b) zeigen die Morphologie der Membranen nach Filtration bei 23 °C. Im Vergleich zu den TM-50-NP-Filtrationen befinden sich deutlich weniger NP an den Poreneingängen. Nur vereinzelt sind größere Akkumulationen von NP innerhalb der Poren zu erkennen. Auf der Membranoberfläche kumulieren sich die NP um die Poren herum, wobei aus dieser Perspektive keine NP innerhalb der Poren zu erkennen sind. Nach der Filtration bei 45 °C befinden sich vermehrt HS-40-NP an den Poreneingängen und in den Poren. An der Oberfläche dagegen ist die Konzentration der adsorbierten HS-40-NP kleiner als nach der Filtration bei 23 °C.





**Abb. 5.59:** REM-Aufnahmen nach der Filtration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit niedrigem DG: 1a) und 1b): Aufnahme von Membran M-4 @ 23 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach der Filtration; 2a) und 2b) Aufnahme von Membran M-4 @ 45 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach Filtration (alle mit 100 000-facher Vergrößerung).

#### *HS-40/TM-50-NP-Mischungsfiltration*

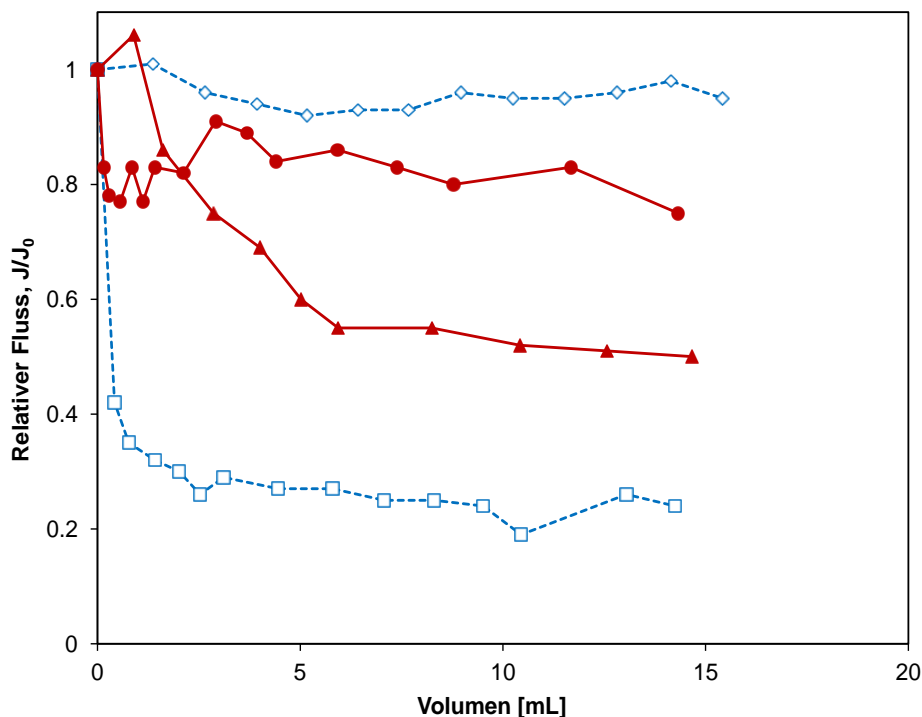
Eine 1:1 (wt-%)-Mischung aus HS-40- und TM-50-NP wurde durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen gefiltert. Die Daten zu den verwendeten Membranen, den Ultrafiltrationsbedingungen und die Flussprofile finden sich in Tab. 5.9 bzw. Abb. 5.60.

**Tab. 5.9:** Daten der Filtrationen einer HS-40/TM-50-NP-Mischung (je 0.25 g/L HS-40- und TM-50-NP) durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2$ h]	$J/J_0^b$
M-7 @ 23 °C	0.37	104	50	36	0.24
M-8 @ 23 °C	1.61	35	1000	12	0.95
M-7 @ 45 °C	0.48	105	50	77	0.52
M-8 @ 45 °C	1.57	71	50	13	0.82

## Ergebnisse

Allgemein folgen die Flussprofile der Mischungsfiltrationen den Trends der monomodalen NP-Systeme aus den vorherigen Abschnitten. Je kleiner der hydrodynamische Porendurchmesser der verwendeten PET80-*g*-PNIPAAm-Membran ist, umso kleiner ist der Flussabfall. Bei der Ultrafiltration mit Membran M-7, mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 104 nm bei 23 °C, gibt es einen Flussabfall von 76 %, während der Flussabfall von Membran M-8 mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 35 nm nur 5 % beträgt (vgl. Abb. 5.60). Bei den Filtrationen bei 45 °C ist der Flussabfall kleiner: M-7 zeigt einen Flussabfall von 47 %, während M-8 einen Flussabfall von 18 % aufweist.

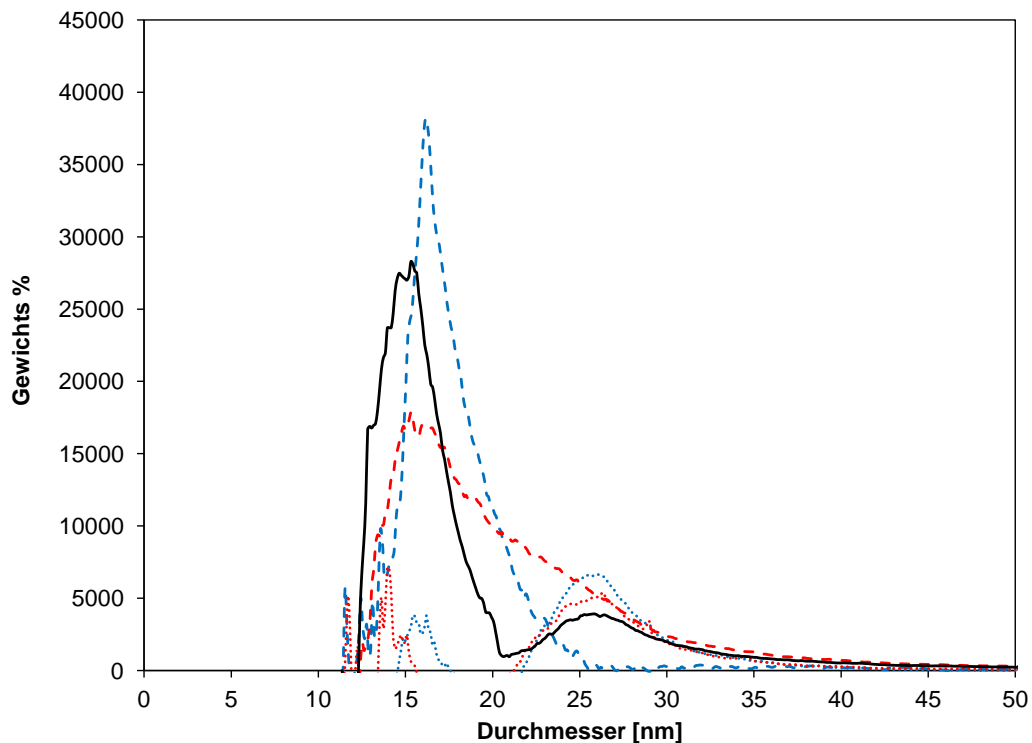


**Abb. 5.60:** Flussprofile für die Ultrafiltration von einer TM-50/HS-40-Silica-NP Mischung durch PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen. Blaue, gestrichelte Linien: 23 °C, □ = M-7, ◇ = M-8. Rote, durchgezogene Linien: 45 °C, ▲ = M-7, ● = M-8.

Eine temperaturschaltbare Größenfraktionierung kann mit PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit einem niedrigen DG im Bereich zwischen 0.37 µg/cm² und 0.48 µg/cm² und hydrodynamischen Porendurchmessern von 100-104 nm bei 23 °C und 105-107 nm bei 45 °C erreicht werden. Die relativ kleinen Änderungen der hydrodynamischen Porendurchmesser können in den vorherigen Abschnitten schon mit analogen Membranen beobachtet werden (vgl. Tab. 5.8, Membranen M-1 bei 23 und 45 °C). Die Größenverteilungen im Feed, Permeat und Retentat wurden mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge untersucht. Abb. 5.61 zeigt die jeweiligen Ergebnisse. Im Permeat können nur die kleinen HS-40-NP gefunden werden, während sich die

## Ergebnisse

größeren TM-50-NP im Retentat befinden. Beim Schalten der Temperatur auf 45 °C für eine analoge Membran können offensichtlich auch die größeren NP die Membran passieren, was sich an der Verbreiterung der Permeatkurve in Richtung größerer Partikeldurchmesser bemerkbar macht. Es kann davon ausgegangen werden, dass deren Konzentration gering ist, da auch eine größere Fraktion von TM-50-NP im Retentat gefunden wird. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Filtrationen der monomodalen NP, bei denen der Rückhalt bei beiden Temperaturen über 90 % liegt.



**Abb. 5.61:** Temperaturschaltbare Größenfraktionierung einer TM-50/HS-40-NP-Mischung mit Hilfe einer PET80-*g*-PNIPAAm-Membran. Schwarze, durchgezogene Linie: TM-50/HS-40-NP-Feed-Dispersion; blaue, gestrichelte Linie: Permeat bei 23 °C; blaue, gepunktete Linie: Retentat bei 23 °C; rote, gestrichelte Linie: Permeat bei 45 °C; Rote, gepunktete Linie: Retentat bei 45 °C.

### 5.8.1.3 PET80-*g*-PNIPAAm (reduzierte Initiator-dichte)

Der Einfluss der Initiator-dichte auf die Funktionalisierung der PET80-Membranen wurde in Abschnitt 5.3.1.2 evaluiert. Desweiteren wurde untersucht, inwieweit dieser Faktor auch einen Einfluss auf die Filtrationsleistung der Membranen hat. Dazu wurden die HS-40-NP durch die funktionalisierten Membranen mit reduzierten Initiator-dichten filtriert. In Tab. 5.10 finden sich die Eigenschaften der verwendeten Membranen und Informationen zu den Ultrafiltrationsbedingungen.

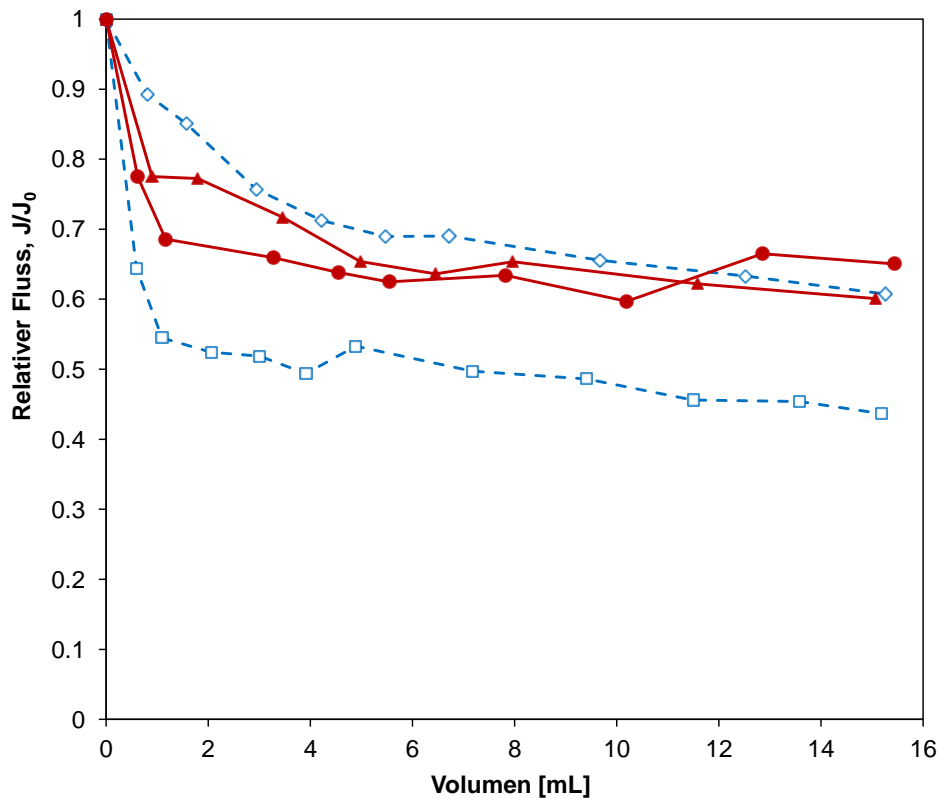
## Ergebnisse

**Tab. 5.10:** Daten zur Filtration einer 0.5 g/L HS-40-Dispersion durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit reduzierten Initiatorichten (50 und 10 %). a = Hydrodynamischer Porendurchmesser, b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ]	$J/J_0^b$
<b>50%</b>					
M_50%_1 @ 23 °C	0.55	96	100	70	0.61
M_50%_2 @ 23 °C	0.86	68	500	51	0.44
M_50%_1 @ 45 °C	0.58	108	50	78	0.61
M_50%_2 @ 45 °C	0.86	96	100	53	0.65
<b>10%</b>					
M_10%_1 @ 23 °C	0.64	80	100	29	0.44
M_10%_2 @ 23 °C	1.14	39	1000	19	0.34
M_10%_1 @ 45 °C	0.62	94	50	52	0.61
M_10%_2 @ 45 °C	0.91	88	100	44	0.67

In Abb. 5.62 sind die Flussprofile der HS-40-NP-Filtrationen durch Membranen, die mit einer reduzierten Initiatorichte von 50 % funktionalisiert wurden, dargestellt. Die Membranen zeigen bei beiden Temperaturen signifikante Flussabfälle. Dies hängt mit den relativ großen hydrodynamischen Porendurchmessern zusammen, da die DG-Werte moderat gewählt wurden (0.55 und 0.58  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  für M\_50%\_1 und 0.86  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  für M\_50%\_2). Bei den 23 °C-Filtrationen ist der Flussabfall für M\_50%\_2 mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 68 nm mit 56 % höher als für Membran M\_50%\_1 mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 96 nm und einem Flussabfall von 39 %. Die Änderung der Filtrationstemperatur auf 45 °C führt zu größeren hydrodynamischen Porendurchmessern von 108 nm für M\_50%\_1 und 96 nm für M\_50%\_2. Dabei wurde wieder darauf geachtet, dass die initialen Flüsse bei beiden Filtrationstemperaturen ähnlich sind (vgl. Tab. 5.10). Die Flussabfälle sind für beide Membranen nahezu identisch und liegen auch im Bereich der Membran M\_50%\_1, die bei 23 °C filtriert wurde. Dies kann mit den hydrodynamischen Porendurchmessern korreliert werden, die für diese Membranen alle ähnlich groß sind.

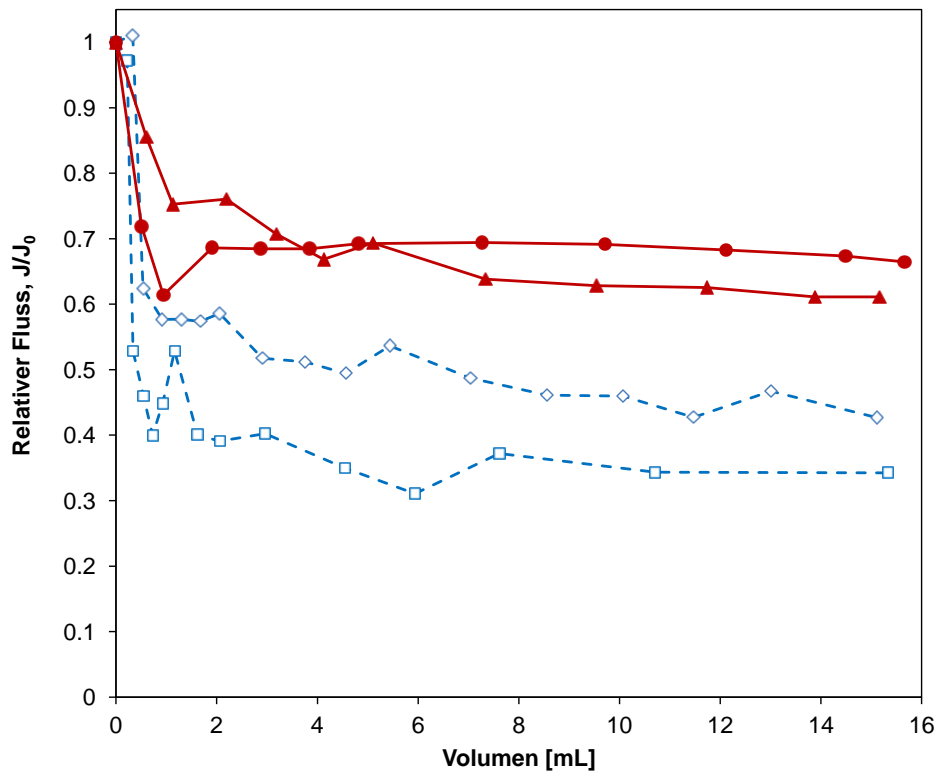
## Ergebnisse



**Abb. 5.62:** Flussprofile für die Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit einer reduzierten Initiator-dichte von 50 %.  $\diamond$  = M\_50%\_1 bei 23 °C;  $\square$  = M\_50%\_2 bei 23 °C;  $\blacktriangle$  = M\_50%\_1 bei 45 °C;  $\bullet$  = M\_50%\_2 bei 45 °C; die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C.

Die Flussprofile der Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit einer Initiator-dichte von 10 % gepfropft wurden, sind in Abb. 5.63 gezeigt. Die Funktionalisierungsgrade dieser Membranen ähneln denen der Membranen, die mit einer 50 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Aufgrund des höheren Quellgrades des gepfropften PNIPAAm sind die hydrodynamischen Porendurchmesser bei 23 °C kleiner. So beträgt der Porendurchmesser der Membran M\_10%\_2 nur noch 39 nm, obwohl der DG nur bei 1.14  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  liegt. Die Flussabfälle der Filtrationen bei 23 °C sind generell höher als für die 45 °C Filtrationen. Beispielsweise beträgt der Flussabfall für M\_10%\_2 bei 23 °C 66 %, während er bei 45 °C nur halb so groß ist. Die Flussabfälle der Membranen, die bei 45 °C filtriert wurden, liegen zudem in einem ähnlichen Bereich wie die der Membranen mit einer Initiator-dichte von 50 %. Dies kann wiederum mit ähnlichen hydrodynamischen Porendurchmessern bei dieser Temperatur korreliert werden.

## Ergebnisse



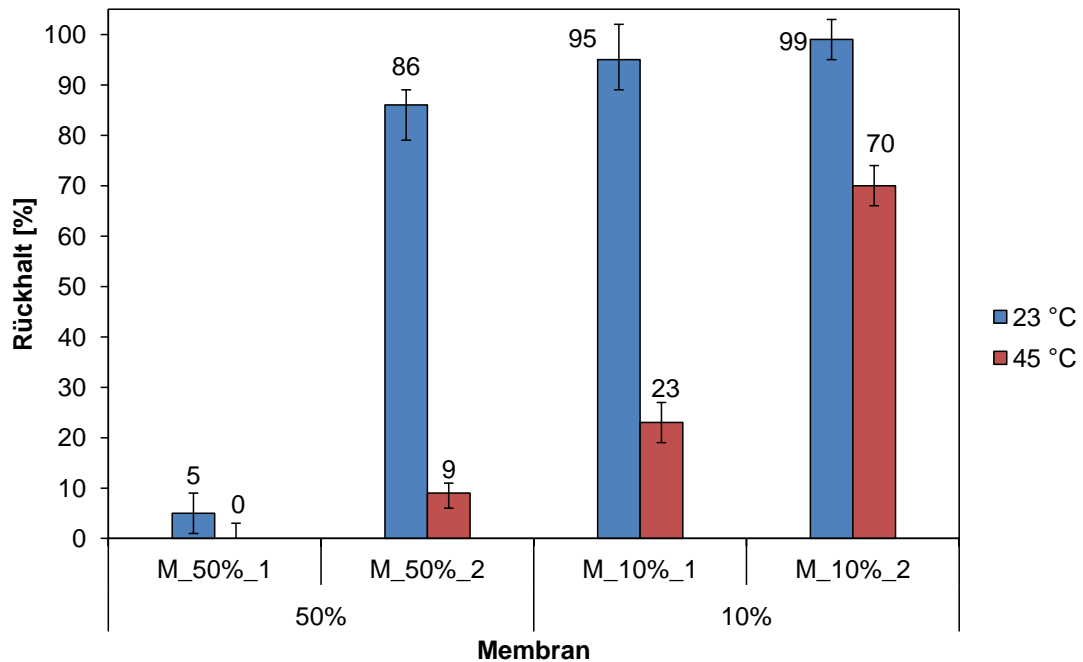
**Abb. 5.63:** Flussprofile für die Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit einer reduzierten Initiator-dichte von 10 %.  $\diamond$  = M\_10%\_1 bei 23 °C;  $\square$  = M\_10%\_2 bei 23 °C;  $\blacktriangle$  = M\_10%\_1 bei 45 °C;  $\bullet$  = M\_10%\_2 bei 45 °C; die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C.

Die Rückhalte der Membranen, die mit einer reduzierten Initiator-dichte von 50 und 10 % gepfropft wurden, sind in Abb. 5.64 aufgetragen. Membran\_50%\_1 zeigt bei 23 °C einen sehr geringen Rückhalt von 5 %, bei 45 °C konnte kein Rückhalt mehr gemessen werden. Im Gegensatz dazu steht eine starke Änderung des Rückhaltes mit etwas höherem DG für Membran M\_50%\_2. Mit dieser Probe lässt sich der Rückhalt von 86 % bei 23 °C auf 9 % bei 45 °C schalten. Dies entspricht einer 66-fachen Konzentrationsänderung im Permeat von 7 mg/L HS-40-NP bei 23 °C auf 460 mg/L bei 45 °C. Der drastische Anstieg des Rückhaltes für diese Probe ist überraschend, da der berechnete hydrodynamische Porendurchmesser im Vergleich zu Membran M\_50%\_1 nur 28 nm kleiner ist.

Die Membranen M\_10%\_1 und 2 zeigen bei 23 °C sehr hohe Rückhalte von 95 bzw. 99 %. Dieser hohe Rückhalt überrascht zumindest bei Membran M\_10%\_1, da der berechnete hydrodynamische Porendurchmesser mit 80 nm noch recht groß ist. Für Membran M\_10%\_2 liegt der Porendurchmesser bei dieser Temperatur bei 39 nm. Bei Erhöhung der Feedtemperatur auf 45 °C lässt sich der Rückhalt für Membran M\_10%\_1 auf 23 % senken. Dies ist gleichbedeutend mit einer 17-fachen Erhöhung der HS-40-NP-Konzentration von 23 mg/L auf 384 mg/L. Bei der Membran M\_10%\_2 fällt auf, dass

## Ergebnisse

der Rückhalt bei 45 °C mit 70 % unerwartet hoch ist, obwohl der berechnete Porendurchmesser nahezu Membran M\_10%\_1 gleicht.



**Abb. 5.64:** Temperaturabhängige Rückhalte, bestimmt via dynamischer Lichtstreuung, für HS-40-NP-Filtrationen durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit reduzierter Initiator-dichte funktionalisiert wurden (50 % und 10 %).

### 5.8.1.4 AAO-Membranen

Die Möglichkeit, die HS-40-NP Rückhalte mit der Temperatur zu kontrollieren, wurde auch für funktionalisierte AAO-g-PNIPAAm-Membranen evaluiert. Tab. 5.11 gibt einen Überblick über die Eigenschaften und die Filtrationsdaten der funktionalisierten Membranen und Basismembranen. Die HS-40-NP wurden im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8 (die Salzkonzentration betrug 0.067 g/L) dispergiert, um die AAO-Membranen keiner zu hohen Alkalikonzentration auszusetzen.

Die HS-40-NP können durch die Basismembran ohne Beeinträchtigung passieren, es konnte kein Rückhalt gemessen werden. Bei einer Filtrationstemperatur von 23 °C steigt der Rückhalt der funktionalisierten Membranen mit kleiner werdendem hydrodynamischem Porendurchmesser an. Bei einem Porendurchmesser von 153 nm beträgt er 11 % und bei 82 nm 63 %. Wird die Filtrationstemperatur für die analogen Membranen auf 45 °C erhöht, so lässt sich erneut kein Rückhalt der HS-40-NP feststellen. Die Flussabfälle sind dabei für die funktionalisierten Membranen höher als für die Basismembran. AAO\_M-1 zeigt bei 23 °C beispielsweise einen Flussabfall von 65 %, während er für die Basismembran nur 2 % beträgt.

## Ergebnisse

**Tab. 5.11:** Daten der Filtration einer 0.5 g/L HS-40-NP Dispersion durch AAO-g-PNIPAAm-Membranen. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Mittels Fluoreszenzspektrometer bestimmt; c = Relativer Fluss nach 7 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ]	Rückhalt <sup>b</sup> [%]	$J/J_0^c$
AAO_Basis @ 23 °C	-	168	50	378	0	0.98
AAO_M-1 @ 23 °C	0.5	153	50	132	11	0.35
AAO_M-2 @ 23 °C	1.38	82	200	38	63	0.43
AAO_M-1 @ 45 °C	0.25	153	50	350	0	0.73
AAO_M-2 @ 45 °C	1.13	164	50	340	0	0.46

### 5.8.2 Filtration von Gold-NP

Die folgenden Abschnitte sollen einen Überblick über die Filtrationsergebnisse der PVP- und citrat-stabilisierten Gold-NP geben. Es wurden sowohl PET80-Membranen als auch AAO-Membranen verwendet.

#### 5.8.2.1 PET80-Basismembranen

Tab. 5.12 zeigt die Ergebnisse der Gold-NP Filtrationen durch PET80-Basismembranen. Der kleinste Rückhalt wird auch für die kleinsten Gold-NP erhalten. Die PVP-stabilisierten Gold-NP haben einen hydrodynamischen Durchmesser von 9 nm und werden nur zu 6 % von der Basismembran zurückgehalten, während die citrat-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 18 nm zu 27 % zurückgehalten werden. Die doppelt so großen PVP-stabilisierten Gold-NP können die Membran überhaupt nicht passieren. Für die Filtration kann ein Flussabfall von 42 % ermittelt werden. Die Flussabfälle für die beiden kleineren Gold-NP liegen bei 20 bzw. 14 %. Der initiale Fluss von allen drei Filtrationen liegt zwischen 88 und 97  $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ .

**Tab. 5.12:** Gold-NP Filtrationsergebnisse für PET80-Basismembranen. Die Basismembranen haben einen mittleren Porendurchmesser von 111 nm. a = relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens; b = Der Rückhalt wurde mittels UV-VIS bestimmt.

Art der NP	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ]	$J/J_0^a$	Rückhalt <sup>b</sup> [%]
PVP-stabilisiert, klein	50	97	0.80	6
Citrat-stabilisiert	50	90	0.86	27
PVP-stabilisiert, groß	50	88	0.58	100



### 5.8.2.2 PET80-g-PNIPAAm-Membranen

Dieser Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über die Filtrationsergebnisse der PVP-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 9 nm und der citrat-stabilisierten Gold-NP mit einem Durchmesser von 18 nm. Anschließend werden die Ergebnisse der Filtration einer Mischung aus den beiden Gold-NP präsentiert. Die 36 nm PVP-stabilisierten Gold-NP wurden nicht für die funktionalisierten Membranen verwendet, da schon die Basismembran die Partikel vollständig zurückgehalten hatte.

#### *Filtration von PVP-stabilisierten Gold-NP (9 nm hydrodynamischer Durchmesser)*

Tab. 5.13 gibt einen Überblick über die verwendeten PET80-g-PNIPAAm-Membranen und die Ultrafiltrationsergebnisse. Die Membranen haben bei 23°C hydrodynamische Porendurchmesser zwischen 100 und 25 nm. Bei den drei Filtrationen kommt es unabhängig von den absoluten, initialen Flüssen nur zu geringen Flussabfällen zwischen 6 und 10 %. Die Membranrückhalte sind generell gering, steigen aber mit dem DG an (siehe Abb. 5.65). Membran M\_1\_PVP hat einen Rückhalt von 9 %, während er bei M\_3\_PVP 32 % beträgt. Als Vergleich dazu liegt der Rückhalt einer Basismembran bei 6 %. Die 45 °C-Filtrationen zeigen ebenfalls keinen Flussabfall. Ausnahme ist Membran M-3\_PVP, die einen Flussabfall von 26 % aufweist. Auch hier steigt der Rückhalt mit steigendem DG. Membran M-3\_PVP weist zum Beispiel einen Rückhalt von 24 % auf, während Membran M-3\_PVP mit einem relativ geringen DG einen Rückhalt von 10 % hat. Insgesamt zeigen die PVP-stabilisierten NP bei beiden Temperaturen eine gute Permeabilität durch die funktionalisierten Membranen. Dies trifft auch auf relativ kleine Poren zu, wie z.B. bei Membran M-3\_PVP mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 25 nm.

## Ergebnisse

**Tab. 5.13:** Ergebnisse der Filtration von PVP-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 9 nm durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. Die Konzentration der Feed-Dispersion betrug 30 mg/L. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2$ h]	$J/J_0^b$
M-1_PVP @ 23 °C	0.54	100	50	37	0.94
M-2_PVP @ 23 °C	1.21	62	100	10	0.90
M-3_PVP @ 23 °C	1.74	25	2000	6	0.92
M-1_PVP @ 45 °C	0.62	108	50	92	1.07
M-2_PVP @ 45 °C	1.18	87	50	41	1.18
M-3_PVP @ 45 °C	1.64	66	50	10	0.74

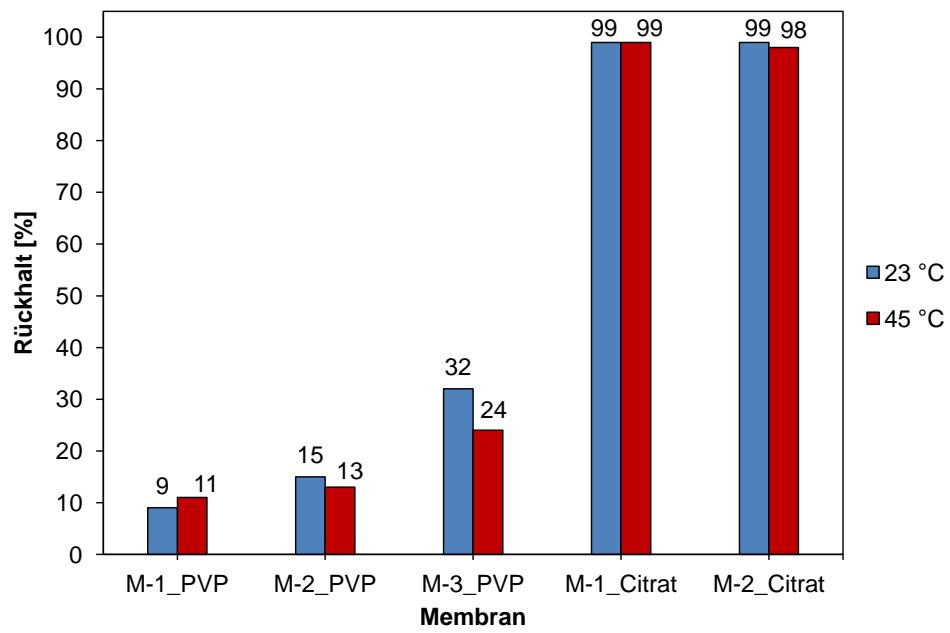
### *Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP (18 nm hydrodynamischer Durchmesser)*

In Tab. 5.14 befinden sich alle Informationen zu den verwendeten Membranen und den Flussdaten der Ultrafiltrationsexperimente. Die Filtrationen zeigen kaum Flussabfälle, mit Ausnahme von Membran M-1\_Citrat @ 45 °C, bei der der Flussabfall 27 % beträgt. Diese Membran weist mit 57  $\text{L}/\text{m}^2$  h den größten initialen Fluss auf. Unabhängig von der Filtrationstemperatur, den hydrodynamischen Porendurchmessern und den transmembranen Flüssen werden die citrat-stabilisierten Gold-NP nahezu vollständig zurückgehalten (vgl. Abb. 5.65). Als Referenz dient auch hier die PET80-Basismembran, bei der nur ein Rückhalt von 27 % beobachtet wird.

**Tab. 5.14:** Ergebnisse der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 9 nm durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. Die Konzentration der Feed-Dispersion betrug 30 mg/L. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2$ h]	$J/J_0^b$
M-1_Citrat @ 23 °C	1.12	69	100	17	0.9
M-2_Citrat @ 23 °C	1.74	26	2000	5	1
M-1_Citrat @ 45 °C	0.92	96	50	57	0.73
M-2_Citrat @ 45 °C	1.73	62	50	10	1

## Ergebnisse



**Abb. 5.65:** Rückhalte der PVP- und citrat-stabilisierten Gold-NP. Die Werte wurden mittels UV-VIS bestimmt.

## Ergebnisse

### *Gemischfiltration von PVP-stabilisierten und citrat-stabilisierten Gold-NP*

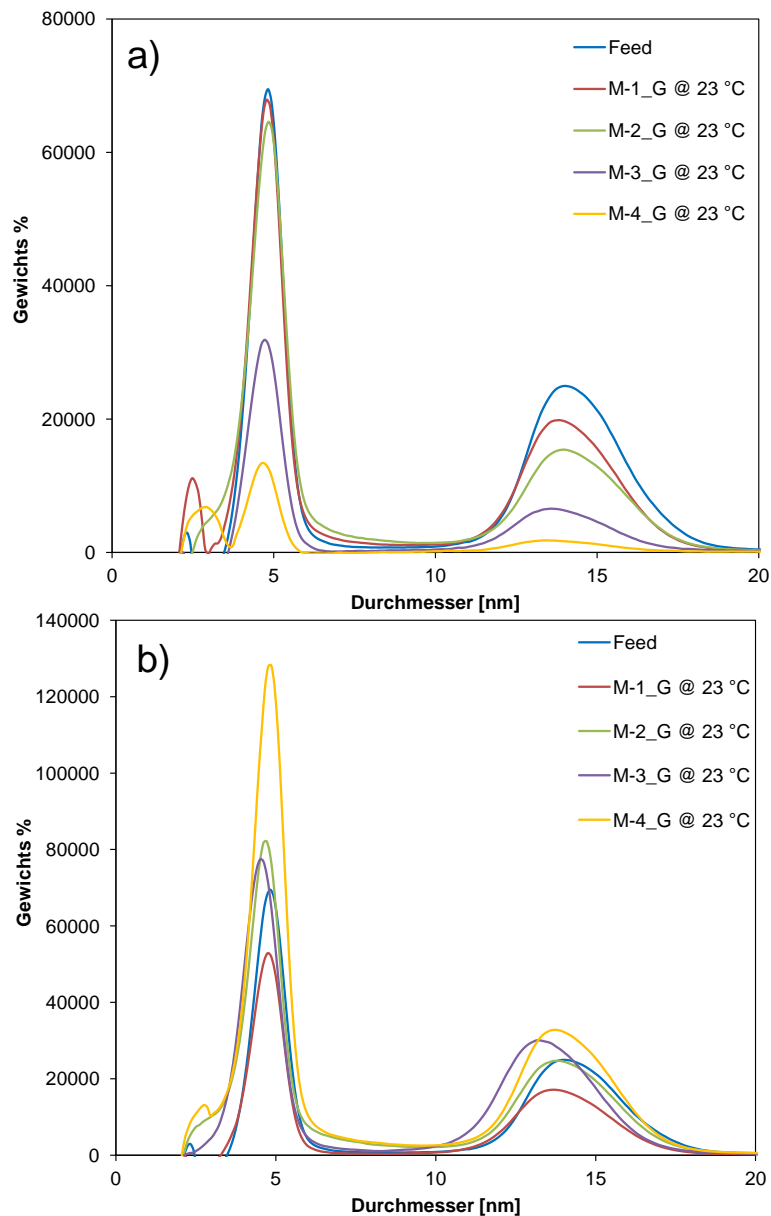
Tab. 5.15 gibt einen Überblick über alle verwendeten PET80-g-PNIPAAm-Membranen und die Filtrationsdaten.

**Tab. 5.15:** Ergebnisse der Filtration eines Gemisches aus PVP- und citrat-stabilisierten Gold-NP (je 15 mg/L) durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Rückhalt bestimmt durch Integration der Feed und Permeatkurven; c = Relativer Fluss nach 15 mL filtrierten Volumens; d = Peakverhältnis aus den Peakmaxima bei 4.8 und 14 nm.

Membran	DG [μg/cm <sup>2</sup> ]	d <sub>H</sub> <sup>a</sup> [nm]	Δp [mbar]	Initialer Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	Rückhalt <sup>b</sup> [%]	J/J <sub>0</sub> <sup>c</sup>	I <sub>4.8</sub> /I <sub>14</sub> <sup>d</sup>
M-1_G @ 23 °C	0.81	85	200	20	9	1	3
M-2_G @ 23 °C	1.26	53	500	30	13	0.9	4
M-3_G @ 23 °C	1.81	26	1000	3	59	0.93	5
M-4_G @ 23 °C	2.00	16	2000	0.8	83	k.A.	7
M-1_G @ 45 °C	0.93	100	50	60	8	1	3
M-2_G @ 45 °C	1.37	86	50	33	19	0.7	4
M-3_G @ 45 °C	1.85	63	50	10	61	0.61	5
M-4_G @ 45 °C	2.02	50	50	4	81	k.A.	12

Die hydrodynamischen Porendurchmesser der Membranen M-1\_G bis M-4\_G variieren bei 23 °C zwischen 85 und 16 nm. Der Gesamtpartikelrückhalt der Filtrationen wurde aus den Flächen unterhalb der Permeat- und Feedkurven in Abb. 5.66 und Abb. 5.67 berechnet. Er steigt mit dem DG an, wobei er für Membran M-1\_G 9 % und für Membran M-4\_G 83 % beträgt. Die Flussabfälle sind sehr gering, unabhängig von den berechneten hydrodynamischen Porendurchmessern. Der größte Flussabfall von 10 % kann für Membran M-2\_G beobachtet werden. Die Größenverteilungen im Feed, Permeat und Retentat wurden mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge untersucht (siehe Abb. 5.66). Das Verhältnis der Peakintensitäten bei 4.8 und 14 nm ist dabei ein Maß für die Selektivität der Membran und ist in Tab. 5.15 angegeben. Das Peakverhältnis beträgt bei Membran M-1\_G noch 3, steigt aber mit kleiner werdenden hydrodynamischen Durchmessern auf 7 an. Das bedeutet, dass dort sieben Mal mehr PVP-stabilisierte Gold-NP im Permeat vorhanden sind als citrat-stabilisierte. Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass eine Trennung der PVP-stabilisierten Gold-NP von den citrat-stabilisierten Gold-NP bei Verwendung von PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit ausreichend hohen Funktionalisierungsgraden möglich ist.

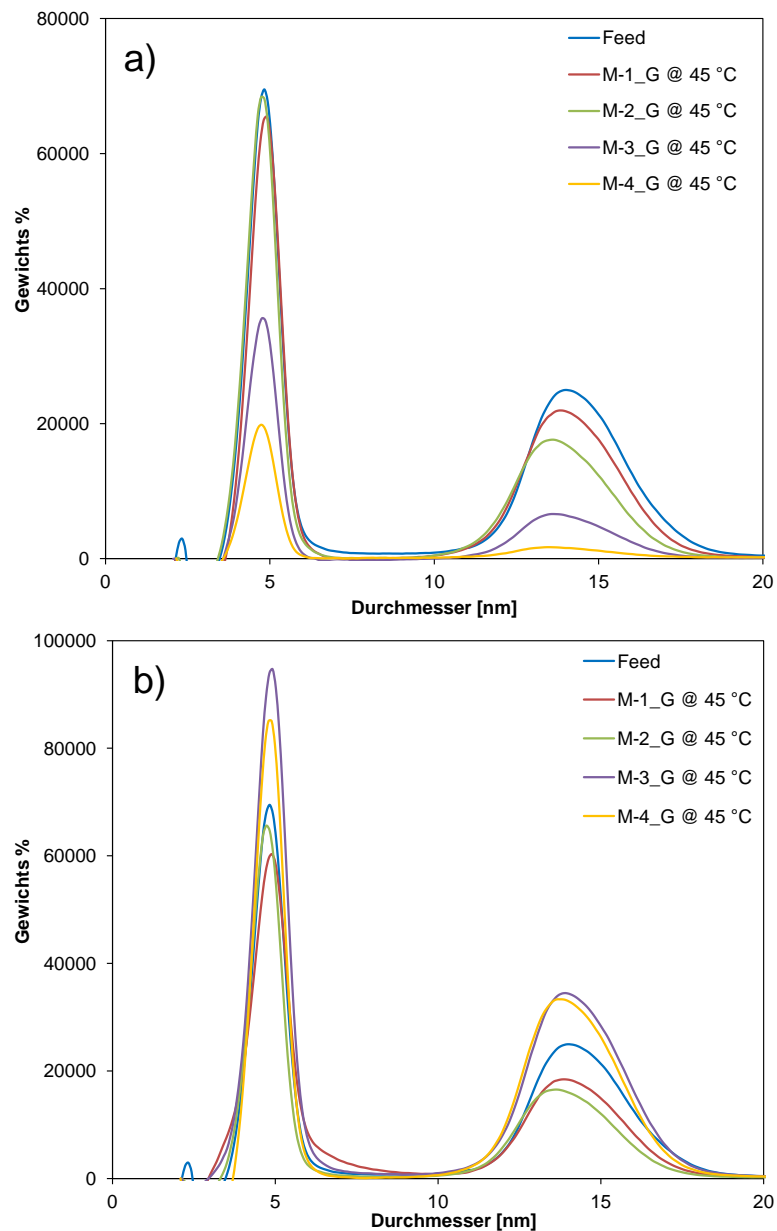
## Ergebnisse



**Abb. 5.66:** Gold-NP Größenverteilung, ermittelt mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge. Gezeigt sind Ergebnisse für Filtrationen bei 23 °C. a) Permeat; b) Retentat.

Die hydrodynamischen Porendurchmesser der Membranen der 45 °C-Filtrationen variieren zwischen 100 und 50 nm. Der Gesamtrückhalt der beiden NP ist nahezu identisch zu den analogen Membranen bei 23 °C. Dabei sind die Selektivitäten der Membranen M-1\_G bis M-3\_G ebenfalls identisch zu den Membranen bei 23 °C, Membran M-4\_G zeigt sogar eine noch größere Selektivität von 12. Ein Unterschied besteht in den größeren Flussabfällen, welcher für Membran M-3\_G 39 % beträgt, während die analoge Membran bei 23 °C einen Flussabfall von nur 7 % zeigt.

## Ergebnisse



**Abb. 5.67:** Gold-NP Größenverteilung, ermittelt mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge. Gezeigt sind Ergebnisse für Filtrationen bei 45 °C. a) Permeat; b) Retentat.

### 5.8.2.3 AAO-Membranen

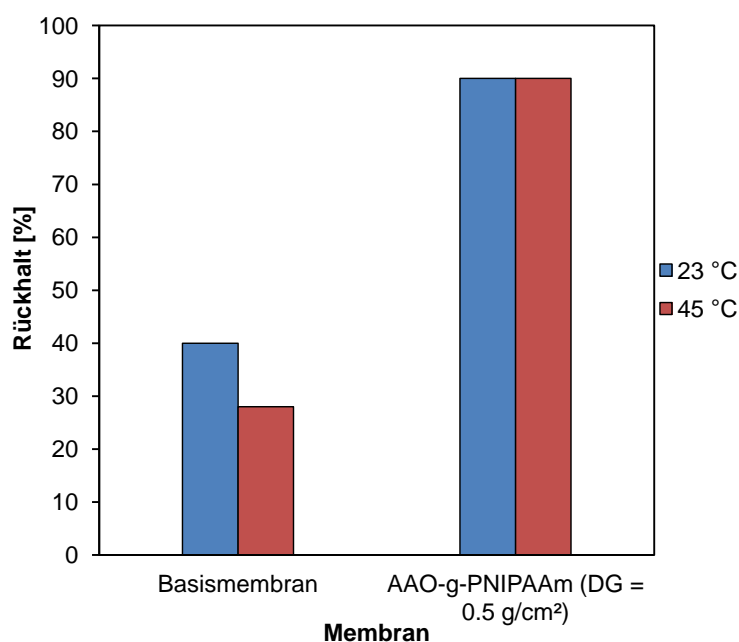
Sowohl AAO-Basismembranen als auch AAO-*g*-PNIPAAm-Membranen wurden in der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP getestet. Tab. 5.16 zeigt Informationen zu verwendeten Membranen und Filtrationsbedingungen.

## Ergebnisse

**Tab. 5.16:** Daten der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP mit einer Konzentration von 15 mg/L durch AAO-Basismembranen und AAO-g-PNIPAAm. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H^a$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ]	$J/J_{0b}$
Basismembran 23 °C	-	168	100	515	0.91
Basismembran 45 °C	-	168	100	688	0.91
AAO-g-PNIPAAm 23 °C	0.5	149	100	330	0.92
AAO-g-PNIPAAm 45 °C	0.5	154	100	528	0.89

Alle Membranen zeigen kleine Flussabfälle zwischen 9 und 11 %, wobei kein signifikanter Unterschied zwischen Basismembran und funktionalisierter Membran besteht. Die funktionalisierten Membranen haben nur einen sehr kleinen DG von  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , was sich dann auch an den hydrodynamischen Porendurchmessern bemerkbar macht, die sich mit 149 nm bei 23 °C und 154 nm bei 45 °C nicht stark von der Basismembran mit einem mittleren Porendurchmesser von 168 nm unterscheiden. Abb. 5.68 gibt einen Überblick über die via ICP-AES ermittelten Gold-NP-Rückhalte. Die Basismembran zeigt bei 23 °C einen Rückhalt von 40 %, während er bei 45 °C 12 % niedriger ist. Wie schon bei den funktionalisierten PET80-Membranen im vorherigen Abschnitt sind die Rückhalte der AAO-g-PNIPAAm-Membranen mit 90 % sehr hoch. Obwohl die berechneten hydrodynamischen Porendurchmesser groß genug sind, findet kaum ein Transport der NP durch die Membran statt.



**Abb. 5.68:** Via ICP-AES bestimmte Rückhalte der citrat-stabilisierten Gold-NP für Basismembranen und funktionalisierte Membranen.

Nach den Filtrationen wurden die Membranen gewaschen und die adsorbierte Menge an Gold-NP wurde erst mit Königswasser von der Membran gelöst und dann mittels

## Ergebnisse

ICP-AES bestimmt. Bei Betrachtung der adsorbierten Mengen auf den Basismembranen fällt auf, dass nach der Filtration bei 45 °C 56 % weniger Gold auf der Membranoberfläche adsorbiert ist als bei 23 °C. Absolut gesehen werden auf der funktionalisierten Membranoberfläche sehr viel mehr Gold-NP adsorbiert, nämlich 330 µg nach Filtration bei 23 °C und 356 µg nach Filtration bei 45 °C. Dies entspricht einer 1.5- bzw. 3.4-fachen Erhöhung im Vergleich zur Basismembran. Der Unterschied zwischen beiden Temperaturen ist bei den funktionalisierten Membranen offensichtlich geringer. Zudem werden bei der 23 °C-Filtration mit 8 % geringfügig mehr Gold-NP adsorbiert als bei 45 °C.

**Tab. 5.17:** Adsorbierte Mengen an Gold-NP auf den Membranen, bestimmt via ICP-AES.

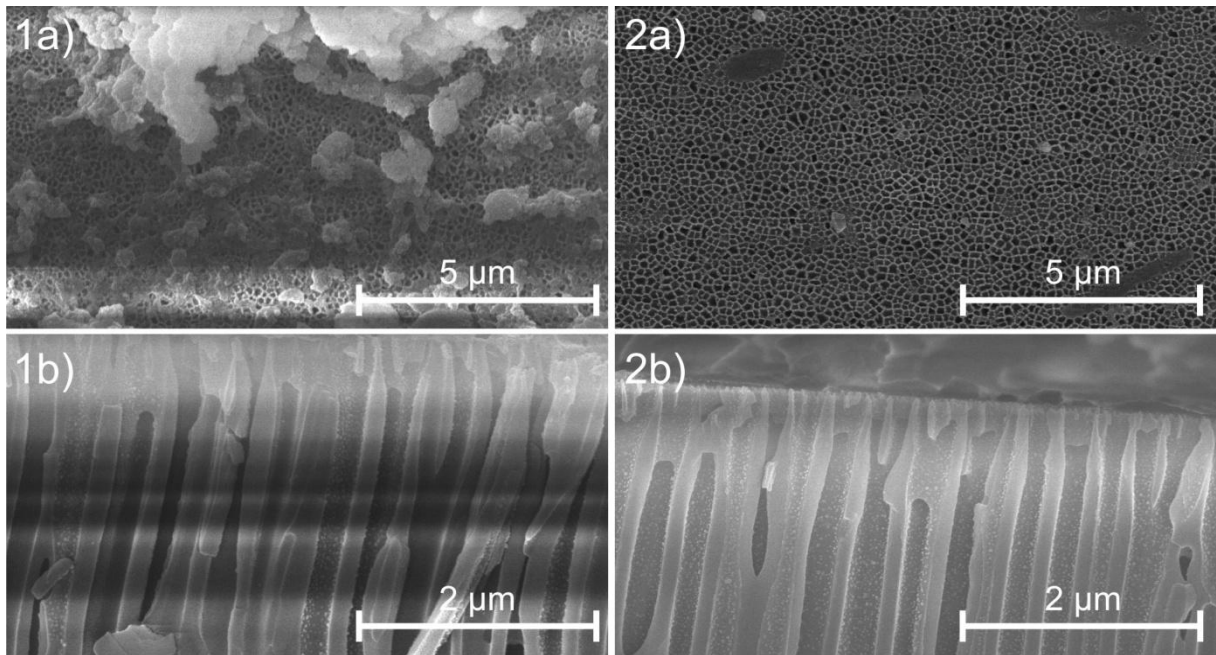
Probe	Adsorbierte Goldmenge pro Membran [µg]
Basismembran 23 °C	131
Basismembran 45 °C	75
AAO- <i>g</i> -PNIPAAm 23 °C	330
AAO- <i>g</i> -PNIPAAm 45 °C	356

Die REM-Analyse der funktionalisierten Membranen zeigt die Morphologie der Oberfläche und des Querschnitts nach der Filtration mit citrat-stabilisierten Gold-NP bei 23 (Abb. 5.69, 1a und b) und 45 °C (Abb. 5.69, 2a und b). Auf der Oberfläche der Membran sind nach der 23 °C-Filtration Ablagerungen zu sehen. Im Querschnitt an den Poreneingängen der Filtrationsseite ist zu erkennen, dass die NP offensichtlich in die Poren gelangt sind. Besonders an den direkten Poreneingängen ist eine sehr hohe Akkumulation von adsorbierten Nanopartikeln zu sehen. Einzelne Poren sind allerdings völlig frei von Gold-NP.

Auf der Oberfläche der Membran nach der 45 °C-Filtration lassen sich keine großen Ablagerungen mehr beobachten (Teilbild 2a)). Möglicherweise handelte es sich bei der 23 °C-Filtration um Natriumcitrat-Ablagerungen, die sich bei der nun höheren Filtrationstemperatur aufgelöst haben. Die Poreneingänge zeigen prinzipiell die gleiche Situation wie bei der 23 °C-Filtration. Eine Vielzahl von NP blockieren hier die Poreneingänge, wobei gleichzeitig weniger Poren vorhanden sind, die frei von NP sind. Die Verteilung der NP entlang des Querschnitts ist insgesamt gleichmäßiger.



## Ergebnisse



**Abb. 5.69:** REM-Analyse nach der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP durch AAO-*g*-PNIPAAm-Membranen. 1a) und b):  $DG = 0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $d_H = 150 \text{ nm}$ ; 2a) und b):  $DG = 0.38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,  $d_H = 159 \text{ nm}$ ; 90 % Rückhalt bei beiden Temperaturen. (1a) und 2a) mit 20 000-facher Vergrößerung, 1b) und 2b) mit 50 000-facher Vergrößerung).

### 5.8.3 Filtration von Proteinen

Ultrafiltrationen von BSA wurden sowohl durch PET80- und PET30-Basismembranen, als auch durch PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden und variiert Dichte des von der Membranoberfläche gepropften PNIPAAm durchgeführt. Die Filtration von Lysozym wurde durch PET30-Basismembranen und PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen getestet.

#### 5.8.3.1 PET80-Membranen

Die Filtration von BSA durch die Basismembranen führt zu Referenzwerten für die funktionalisierten Membranen. Tab. 5.18 zeigt die Flussdaten der Basismembran-Filtrationen, während sich eine Gesamtübersicht der temperaturabhängigen Rückhalte in Abb. 5.70 befindet. Der Flussabfall der PET30-Basismembran ist mit 87 % sehr groß. Im Vergleich dazu beträgt der Flussabfall der PET80-Basismembran 59 %. Der Rückhalt der Membran ist dabei mit 7 % äußerst niedrig. Im Gegensatz dazu ist der Rückhalt der PET30-Basismembran mit 92 % sehr viel höher.

**Tab. 5.18:** Daten der Filtration von BSA durch die Basismembranen. Die BSA-Konzentration betrug 0.5 g/L in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8. a = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $L/m^2 h$ ]	$J/J_0^a$
PET80	50	44	0.41
PET30	500	6	0.13

Die BSA-Filtrationen wurden mit PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen durchgeführt, die mit maximaler und reduzierter Initiator-dichte (50 und 10 %) funktionalisiert wurden. In Tab. 5.19 befindet sich ein Überblick über alle verwendeten Membranen, ihren Eigenschaften und Flussdaten der Ultrafiltrationen.

## Ergebnisse

**Tab. 5.19:** Daten der Filtration von BSA durch PET80-*g*-PNIPAAm-Membran mit variabler Dichte des gepfropften PNIPAAm. Die BSA-Konzentration betrug 0.5 g/L in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.

Membran	DG [μg/cm <sup>2</sup> ]	d <sub>H</sub> <sup>a</sup> [nm]	Δp [mbar]	Initialer Fluss [L/m <sup>2</sup> h]	J/J <sub>0</sub> <sup>b</sup>
<b>100 %</b>					
M-1_BSA @ 23 °C	0.42	80	200	58	0.90
M-2_BSA @ 23 °C	1.41	41	1000	18	0.97
M-1_BSA @ 40 °C	0.69	104	50	69	0.78
M-2_BSA @ 40 °C	1.14	89	100	36	0.92
<b>50 %</b>					
M-3_BSA @ 23 °C	1.07	64	100	15	0.81
M-4_BSA @ 23 °C	1.62	22	2000	9	0.78
M-3_BSA @ 40 °C	1.09	90	50	41	0.76
M-4_BSA @ 40 °C	1.36	88	50	29	0.48
<b>10 %</b>					
M-5_BSA @ 23 °C	0.62	64	500	64	0.83
M-6_BSA @ 23 °C	1.32	26	2000	27	0.16
M-5_BSA @ 40 °C	0.82	102	50	58	0.76
M-6_BSA @ 40 °C	1.14	84	100	30	0.29

Der Flussabfall für die PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte ist kleiner als für die Basismembran. Membran M-1\_BSA zeigt bei 23 °C mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 80 nm einen Flussabfall von nur 10 %. Der größte Flussabfall von 22 % ist für Membran M-1\_BSA bei 40 °C zu beobachten. Die Membran hat dabei den größten initialen Fluss von 69 L/m<sup>2</sup> h. Der kleinste Flussabfall von nur 3 % ist bei Membran M-2\_BSA bei 23 °C zu sehen. Gleichzeitig ist dies auch die Membran mit dem kleinsten initialen Fluss (18 L/m<sup>2</sup> h) und dem kleinsten hydrodynamischen Porendurchmesser (42 nm). Die Rückhalte der Membranen dieser Reihe sind alle sehr klein (siehe Abb. 5.70). Membran M-1\_BSA hat bei 23 °C nur einen Rückhalt von 7 % und bei 40 °C von nur 6 %. Somit liegen die Werte im Bereich der Basismembran. Mit höherem DG bzw. kleinerem hydrodynamische Porendurchmesser zeigt Membran M-2\_BSA einen etwas höheren Rückhalt von 18 % bei 23 °C und 5 % bei 40 °C.

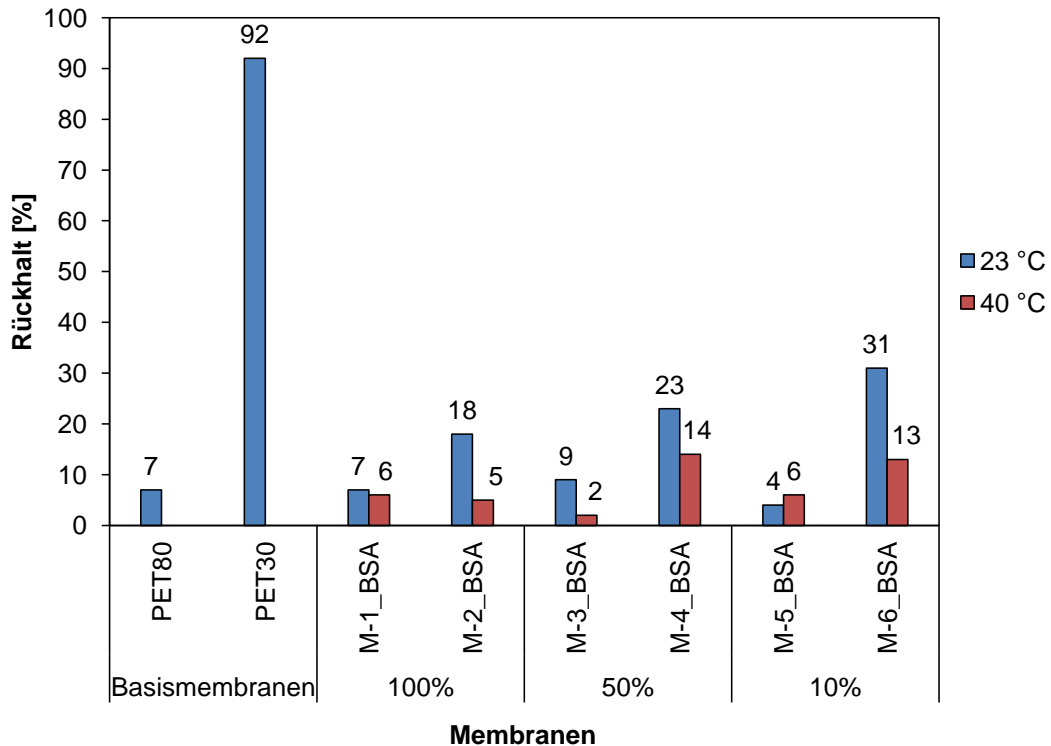
Die PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen, die mit einer Initiator-dichte von 50 % funktionalisiert wurden, zeigen für Proben mit einem DG von 1.07 bzw. 1.09 μg/cm<sup>2</sup> einen ähnlich kleinen Rückhalt wie die Membranen mit kleinerem DG von 0.42 bzw. 0.69 μg/cm<sup>2</sup>, die mit 100 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden. Der Rückhalt beträgt 9 % bei 23 °C und 2 % bei 40 °C. Dabei ist zu beachten, dass der DG der Membranen

## Ergebnisse

mit 50 % Initiator-dichte größer ist, und damit auch der hydrodynamische Porendurchmesser mit 64 nm bei 23 °C und 90 nm bei 40 °C kleiner. Auch die initialen Flüsse sind jeweils kleiner. Dies scheint dennoch keinen Einfluss auf den BSA-Rückhalt zu haben. Die Flussabfälle bei 23 °C sind mit 19 % und bei 40 °C mit 22 % größer als für die Membranen mit 100% Initiator-dichte. Bei der nächst höheren Funktionalisierungsstufe wird noch deutlicher, dass, obwohl der DG höher und der hydrodynamische Porendurchmesser mit 22 nm nahezu um die Hälfte kleiner ist als für M-2\_BSA bei 23 °C (41 nm Durchmesser), der BSA-Rückhalt nur um 5 % und damit minimal höher ist.

Bei den Membranen, die mit einer Initiator-dichte von nur noch 10 % funktionalisiert wurden, ist der Flussabfall der Membran M-6\_BSA bei 23 °C mit 84 % überraschend hoch. Der hydrodynamische Porendurchmesser beträgt noch 26 nm. Die Membran M-4\_BSA, die mit einer Initiator-dichte von 50 % funktionalisiert wurde, mit einem ähnlichen hydrodynamischen Porendurchmesser von 22 nm bei dieser Temperatur, weist einen mit 22 % viel kleineren Flussabfall auf. Der BSA-Rückhalt ist für Membran M-6\_BSA bei 23 °C mit 31 % von allen funktionalisierten Membranen am größten. Die PET30-Basismembran zeigt mit einem mittleren Porendurchmesser von 34 nm allerdings einen sehr viel höheren Rückhalt von 92 %. Bei Erhöhung der Temperatur auf 40 °C lässt sich für eine analoge Membran M-6\_BSA der Rückhalt auf 13 % reduzieren. Für diese Membran ist der Flussabfall mit 71 % ähnlich hoch wie für die Membran bei 23 °C. Für die Membranen mit niedrigerem DG, M-5\_BSA bei 23 und 40 °C, sind die Flussabfälle wieder im Bereich der Membranen, die mit einer Initiator-dichte von 100 und 50 % funktionalisiert wurden. Das Gleiche gilt für die Rückhalte, die bei 4 % bei 23 °C und 6 % bei 40 °C liegen.

## Ergebnisse



**Abb. 5.70:** Mit Hilfe der UV-Absorptionsmethode ermittelte BSA-Rückhalte der Basismembranen und PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit maximaler und reduzierter Initiator-dichte.

### 5.8.3.2 PET30-Membranen

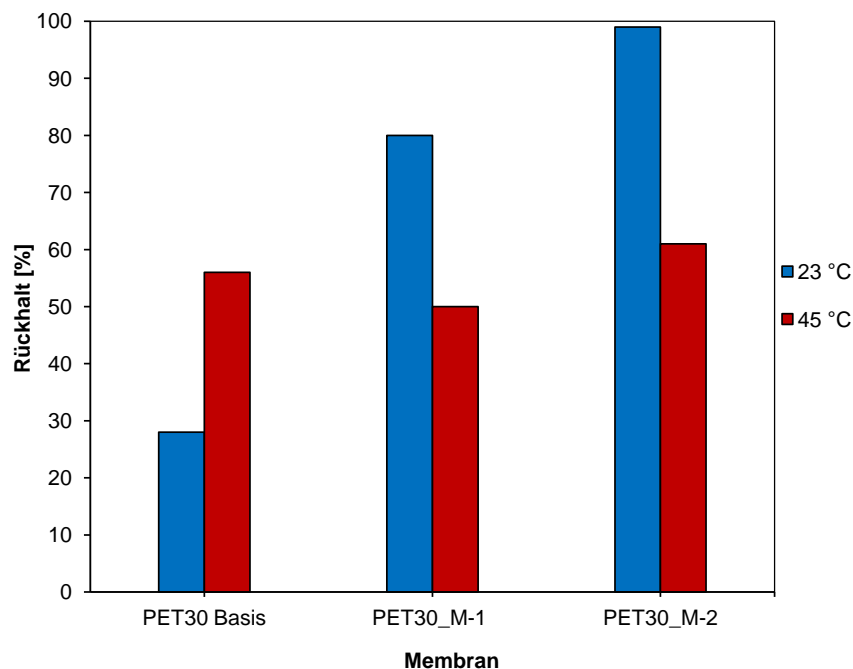
Um die Temperaturschaltbarkeit der hydrodynamischen Porendurchmesser der PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen genauer zu untersuchen, wurden Ultrafiltrationsexperimente mit dem Protein Lysozym durchgeführt. Zum Vergleich wurden die Filtrationen ebenfalls mit den Basismembranen durchgeführt. Tab. 5.20 gibt einen Überblick über die verwendeten Membranen und die Flussdaten. Die relativen Flüsse sind in diesem Fall nicht angegeben, da die Flüsse sehr klein waren und zu sehr schwankten um sinnvolle Werte zeigen zu können.

**Tab. 5.20:** Ergebnisse der Filtration von Lysozym durch PET30-Basismembranen und PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen. Die Lysozym-Konzentration im Feed betrug 0.1 g/L in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 7.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2$ h]
PET30 Basis @ 23 °C		34	1000	18
PET30 Basis @ 45 °C		34	1000	43
PET30_M-1 @ 23 °C	0.76	16	1400	2
PET30_M-2 @ 23 °C	1.22	8	2000	0.2
PET30_M-1 @ 45 °C	0.76	23	800	13
PET30_M-2 @ 45 °C	1.22	12	2150	5.5

## Ergebnisse

Abb. 5.71 zeigt die Lysozym-Rückhalte der Membranen in Abhängigkeit von der Filtrationstemperatur. Der kleinste Rückhalt wird für die PET30-Basismembran bei 23 °C erhalten. Er beträgt 28 % und ist bei der 45 °C-Filtration doppelt so hoch (56 %). Der Lysozym-Rückhalt lässt sich mit den Membranen PET30\_M-1 und PET30\_M-2 bei 23 °C weiter steigern. PET30\_M-1 weist einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 16 nm auf und der Rückhalt steigt auf 80 % an. Membran PET30\_M-2 zeigt einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 8 nm und dementsprechend steigt der Lysozym-Rückhalt auf 99 %. Beim Schalten der Filtrationstemperatur auf 45 °C mit analogen Membranen kann in beiden Fällen ein geringerer Rückhalt gemessen werden, der sich im Bereich des Basismembranrückhaltes bewegt. So lässt sich für Membran PET30\_M-2 der Rückhalt bei 45 °C von 99 % bei 23 °C auf 61 % senken.



**Abb. 5.71:** Lysozym-Rückhalte für Filtrationen durch PET30-Basismembranen und PET30-g-PNIPAAm-Membranen. Die Werte wurden mit Hilfe des BCA-Assays gemessen.

### 5.8.4 Filtration einer HS-40-NP/BSA-Mischung

Eine Mischung aus HS-40-NP und BSA (je 0.25 g/L) wurde durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit einer reduzierten Initiatorichte von 10 % funktionalisiert wurden, filtriert. Dabei wurden Membranen mit einem DG von 0.5 µg/cm<sup>2</sup> verwendet, da in vorherigen Experimenten bei Proben mit diesem DG bei 23 °C der BSA-Rückhalt sehr niedrig und der HS-40-NP Rückhalt sehr hoch war. Bei 40 °C war sowohl der BSA als auch der HS-40-NP Rückhalt niedrig (vgl. Abschnitt 5.8.1.3 und 5.8.3.1). Tab. 5.21 gibt einen Überblick über die Filtrationsdaten. Auffällig ist der hohe Flussabfall bei 23 °C. Er

## Ergebnisse

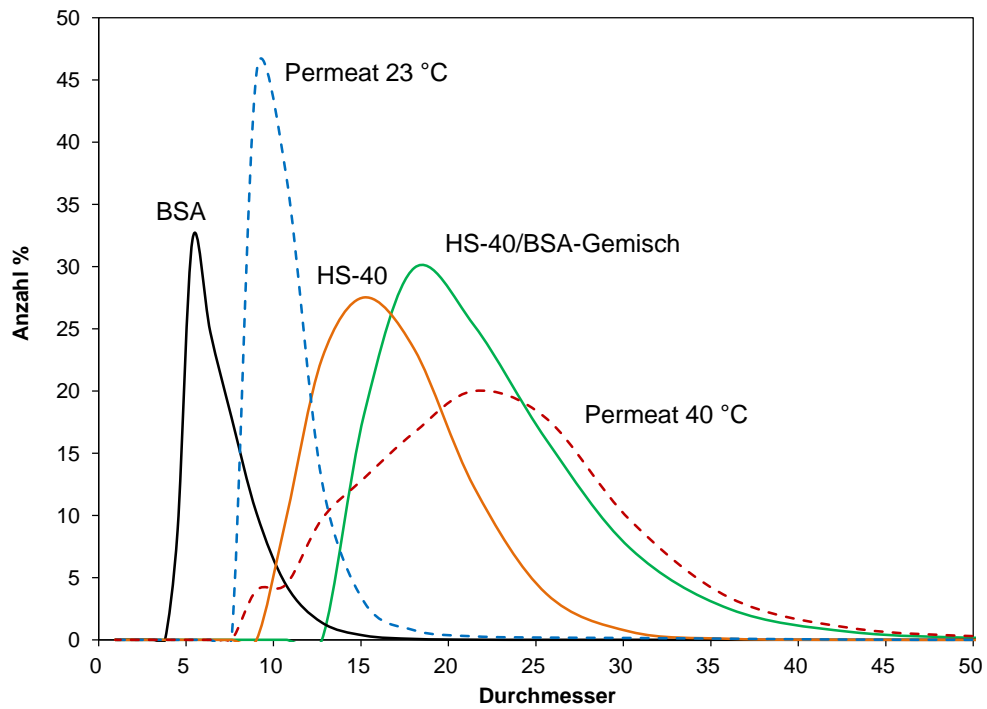
beträgt 93 %, während der Flussabfall bei Filtration mit einer analogen Membran bei 40 °C mit 70 % niedriger ist.

**Tab. 5.21:** Übersicht über die Ergebnisse der Ultrafiltration einer HS-40-NP/BSA-Mischung (je 0.25 g/L in Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8) durch PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen, die mit einer reduzierten Initiator-dichte von 10 % funktionalisiert wurden.

Membran	DG [ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ]	$d_H$ [nm]	$\Delta p$ [mbar]	Initialer Fluss [ $\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$ ]	$J/J_0$
PET80_10%_M-1 @ 23 °C	0.5	89	100	26	0.07
PET80_10%_M-2 @ 40 °C	0.53	89	50	42	0.30

Die Konzentrationen von BSA und HS-40-NP im Permeat konnten mit Hilfe der Methoden, die auf Lichtstreuung basieren, nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Daher sind mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung nur qualitative Aussagen über eine Fraktionierung der Mischung möglich. Abb. 5.72 zeigt die DLS-Spektren der beiden Permeatproben im Vergleich zu den Größenverteilungen von BSA, HS-40-NP und der HS-40-NP/BSA-Mischung. Die drei letztgenannten Spektren wurden schon in Abschnitt 5.6.4 beschrieben. Das Peakmaximum der Permeatprobe bei 23 °C liegt bei 9 nm, also in der Nähe des Maximums der BSA-Größenverteilung. Im Permeat bei 40 °C verschiebt sich das Peakmaximum auf 21 nm, was dem Peakmaximum der HS-40-NP/BSA-Mischung entspricht. Qualitativ kann mit dieser Analysenmethode eine Fraktionierung bei 23 °C bestätigt werden, die dann bei Erhöhung der Filtrationstemperatur rückgängig gemacht wird.

## Ergebnisse



**Abb. 5.72:** DLS-Spektren von BSA, HS-40-NP und dem HS-40-NP/BSA-Gemisch. Die gestrichelte, blaue Kurve zeigt die Größenverteilung im Permeat von Membran PET80\_10%\_M-1 bei 23 °C und die rote, gestrichelte Kurve zeigt die Größenverteilung im Permeat von Membran PET80\_10%\_M-2 bei 40 °C.



## 6. Diskussion

### 6.1 Charakterisierung der Basismembranen

Bei der Charakterisierung der Basismembranen wurden grundsätzliche Informationen über Porengröße, Porengrößenverteilung und spezifische Oberfläche erhalten. Die Permporometrie und die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden zur Bestimmung der Porengröße eingesetzt. Mittels REM konnten zudem auch Einblicke in die Morphologie der Membranen erhalten werden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden die Ergebnisse aus den Fluss- und BET-Messungen verwendet.

Sowohl bei den PET80- und 30-Membranen als auch bei den AAO-Membranen ist eine Abweichung des realen Porendurchmessers vom nominalen Porendurchmesser festzustellen. Für die PET80-Membranen ist er 28 % größer, für die PET30-Membranen 14 % größer und für die AAO-Membranen 16 % unterhalb des nominalen Porendurchmessers. Bei den PET-KSM können die Unterschiede mit dem Herstellungsprozess begründet werden. Eine zu lange Ätzdauer führt zu größeren Poren und damit auch zu einer Abweichung vom nominalen Porendurchmesser. In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits beobachtet, dass die Abweichungen bei PET-KSM mit Poren im Mikrofiltrationsbereich größer werden<sup>[4,5]</sup>. So wurde bei den PET400-Membranen ein 56 % größerer realer Porendurchmesser gemessen<sup>[97]</sup>.

Die mittels REM bestimmten Porendurchmesser der PET-Membranen stimmen prinzipiell mit denen aus der Permporometrie überein (117 vs. 111 nm). Bei den AAO-Membranen ist der Unterschied dagegen größer (Permporometrie: 168 nm, REM: 196 nm). Generell sind die aus der REM-Analyse erhaltenen mittleren Porendurchmesser mit einer höheren Standardabweichung behaftet, allerdings ist zu beachten, dass auch nur ein sehr kleiner Probenausschnitt von etwa 6.3  $\mu\text{m}^2$  mit Hilfe einer Bildbearbeitungssoftware untersucht wurde. In der Permporometrie werden dagegen ganze Membranproben mit einer Fläche von etwa 4.9  $\text{cm}^2$  untersucht.

Die Porengrößenverteilungen der PET-KSM sind sehr eng und die der AAO-Membranen im Vergleich dazu breiter (vgl. Abb. 5.3). Auffällig ist, dass die Porengrößenverteilung der PET-KSM im REM nicht so eng erscheint wie es die Ergebnisse der Permporometrie zeigen. Dieser Eindruck kommt vor allen durch sogenannte Doppel- bzw. Multiporen zustande. Bei der Herstellung der Kernspurmembranen wird die Bestrahlung nicht so durchgeführt, dass alle Spuren (engl.: „tracks“) strikt parallel durch die Membran laufen. Die Doppel- bzw. Multiporen verlaufen nicht parallel durch den gesamten Querschnitt, sondern stellen sich

kreuzende Poren dar. Diese Beobachtung kann auch bei Betrachtung des Membranquerschnitts gemacht werden. Auf diese Weise versucht der Hersteller offenbar auch, die Oberflächenporosität der Membranen zu erhöhen ohne die enge Porengrößenverteilung zu beeinträchtigen. Gäbe es Doppel- oder Multiporen, die parallel durch den gesamten Membranquerschnitt laufen, so müsste diese auch in der Permporometrie sichtbar sein. Bei der Permporometrie ist darauf zu achten, dass die Porengröße gemessen wird, die die effektive Barriere bei der Entnetzung darstellt. Einige Effekte im Inneren der Membran oder an der äußeren Membranoberfläche, die sich nicht über den gesamten Membranquerschnitt erstrecken, werden dabei nicht berücksichtigt, wie z.B. sich im Membraninneren oder an der Oberfläche kreuzende Poren, Kavitäten oder intern verbundene Poren<sup>[98]</sup>.

Der Ordnungsgrad der AAO-Membranen ist generell höher als der der PET-KSM. Die regelmäßige Struktur und die höhere Porosität lassen sich mit Hilfe des Herstellungsprozesses erklären (vgl. Abschnitt 2.3.4). Bei den PET-Membranen sind große Unterschiede zwischen der spezifischen Oberfläche, die aus den Ergebnissen der Flussmessungen berechnet wurde, und der mit der BET-Methode gemessenen Oberfläche zu erkennen. So wird bei den PET80-Membranen eine um 110 % größere BET-Fläche und bei den PET30-Membranen eine sogar um 330 % größere BET-Fläche festgestellt. Dies kann damit begründet werden, dass die BET-Methode auch in der Lage ist, Kavitäten bzw. Rauigkeiten auf der Membranoberfläche zu detektieren. Die Berechnung der Oberfläche mit Hilfe des Hagen-Poiseuille Gesetzes kann, so wie die Permporometrie auch, keine Informationen über die Struktur im Membraninneren liefern. Bei den PET30-Membranen fielen Kavitäten schon bei Betrachtung der Poreneingänge auf und es ist davon auszugehen, dass diese sich auch im Membraninneren befinden. Tomicki wies mit Hilfe von REM-Aufnahmen von PET-Basismembranen mit größeren nominalen Porendurchmessern von 400, 1000 und 3000 nm solche Kavitäten auch entlang des Membranquerschnitts nach<sup>[97]</sup>. Die Bildung solcher Strukturen wurde mit dem Ätzprozess erklärt, bei dem bevorzugt amorphe Domänen aus dem PET herausgeätzt wurden<sup>[97]</sup>.

### 6.2 Funktionalisierung der Membranen mittels SI-ATRP

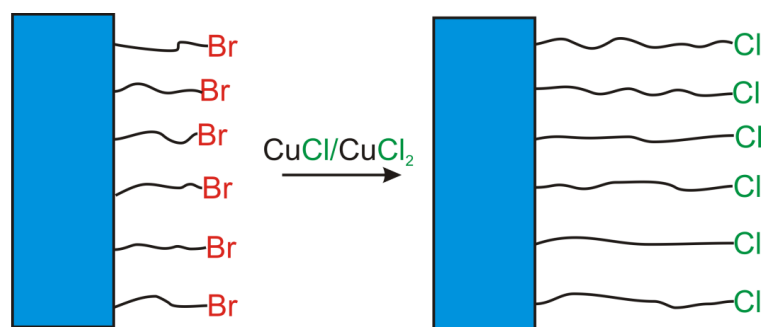
Die Ergebnisse zeigen die erfolgreiche Funktionalisierung aller Membranen mit dem thermoresponsiven Polymer PNIPAAm (vgl. Abschnitt 5.3). Das Kriterium für eine erfolgreiche Funktionalisierung ist dabei zunächst der Massenzuwachs der jeweiligen Membranprobe mit der Zeit, in der sie in der ATRP-Lösung lag. Der Verlauf der Kurve in

der Auftragung der Polymerisationszeit gegen den DG gibt Aufschluss über das Ausmaß der Kontrolle über die Pfropfpolymerisation. Die gravimetrischen Ergebnisse werden sowohl für PET-KSM als auch für AAO-Membranen mittels FT-IR ATR abgesichert (vgl. Abb. 5.12 und Abb. 5.13). Für beide Membrantypen können die für Acrylamide typischen Amid-Banden nachgewiesen werden. Für eine spätere Anwendung der mit PNIPAAm funktionalisierten Membranen in der Nanopartikel-Filtration, ist die örtliche Verteilung des gepfropften PNIPAAm auf der Membranoberfläche essentiell. Dabei ist eine möglichst homogene Verteilung auf der gesamten Membranoberfläche gewünscht. Der nachfolgende Abschnitt soll die Funktionalisierung der Membranen bewerten.

### 6.2.1 PET80-g-PNIPAAm-Membranen (maximale Initiator-dichte)

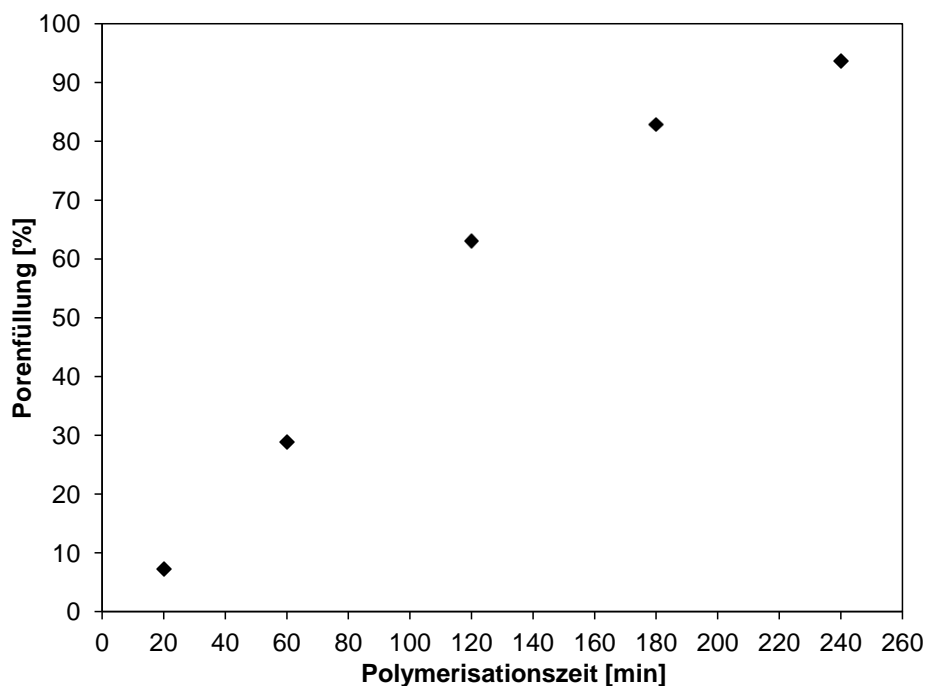
In den ersten 20 Minuten der Polymerisation ist im Vergleich zur restlichen Zeit ein stärkerer Anstieg des DG zu beobachten (vgl. Abb. 5.7). Dieser Effekt kann mit der in dieser Arbeit verwendeten Halogen-Austausch-Methode erklärt werden. Auf der Membranoberfläche befindet sich ein Brom-terminierter Initiator, während für die SI-ATRP ein Kupfer(I)/Kupfer(II)chlorid-System verwendet wurde (vgl. Abb. 6.1). Im Vergleich zu Systemen mit Chlor-terminierten Initiatoren ist die Kettenwachstumsgeschwindigkeit in der Initiierungsphase schneller und effizienter, da mehr Radikale gleichzeitig generiert werden können<sup>[99]</sup>. Die Bromatome am Ende der PNIPAAm-Ketten werden dann mit der Zeit durch die Chloratome der Kupferkomplexe ersetzt. Die Kohlenstoff-Chlor-Bindung ist stabiler als die Kohlenstoff-Brom-Bindung, daher ist die Kettenwachstumsgeschwindigkeit nach dem Austausch langsamer und die Polymerisation läuft kontrolliert ab. Es ist bekannt, dass die ATRP-Gleichgewichtskonstante für Chlorinitiatoren eine Größenordnung kleiner ist als für Brominitiatoren<sup>[100]</sup>. Systematische Studien haben gezeigt, dass Systeme mit Brominitiator und Kupfer(I)chlorid eine bessere Kontrolle über das Molekulargewicht der Polymere mit kleineren PDI-Werten bieten als Systeme mit Chlorinitiator und Kupfer(I)chlorid<sup>[99]</sup>.

## Diskussion



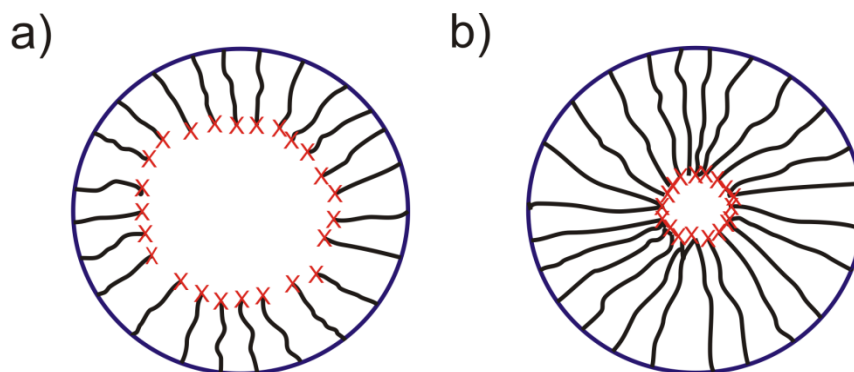
**Abb. 6.1:** Schema des bei der SI-ATRP durchgeführten Halogensaustauschs. Die endständigen Bromatome werden mit fortschreitender Polymerisation durch Chloratome ersetzt.

Zwischen 20 und 120 Minuten Polymerisationszeit kann, begünstigt durch die Halogensaustausch-Methode, ein lineares PNIPAAm-Kettenwachstum beobachtet werden. Eine zeitliche Abnahme der Wachstumskurve erfolgt zwischen 120 und 240 Minuten Polymerisationszeit. Der Grad der Porenfüllung hat dabei offensichtlich einen Einfluss auf die Funktionalisierung. Abb. 6.2 zeigt den Grad der Porenfüllung mit PNIPAAm als Funktion der Polymerisationszeit. Die Porenfüllung wird berechnet, in dem die Schichtdickendaten aus Abb. 5.18, die aus den Wasserflussdaten mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille berechnet werden, in Relation zum mittleren Porenradius der Membran gesetzt werden. Nach 120 Minuten Polymerisationszeit wird eine Porenfüllung von 63 % erreicht, d.h. mehr als die Hälfte des Porenvolumens ist mit PNIPAAm ausgefüllt. Das Abflachen der DG-Kurve erfolgt in der Folgezeit, in der die Porenfüllung auf 83 % (nach 180 Minuten) und 94 % (nach 240 Minuten) steigt. In diesem Stadium ist es vorstellbar, dass es durch die Polymerketten zu einer Behinderung der Diffusion des Monomers, sowie des Aktivator- und Deaktivatorkomplexes kommt. Die Polymerketten erhöhen die Viskosität in den Poren scheinbar, was eine Verlangsamung der Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Vor allem wenn der Deaktivator nicht schnell genug zu den aktiven Radikalzentren diffundieren kann, um das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies zu verschieben, steigt die Radikalkonzentration schnell an, was gleichzeitig wieder Terminationsreaktionen begünstigt.



**Abb. 6.2:** Porenfüllung mit gequollenem Polymer als Funktion der Polymerisationszeit für PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit hoher Initiatordichte.

Für die Terminationsreaktionen gilt generell, dass ihre Wahrscheinlichkeit mit steigender Polymerisationszeit ansteigt, infolgedessen es zu einer Erhöhung der Deaktivatorkonzentration (Kupfer(II)-Konzentration) im Volumen der Poren kommt. Mit steigender Deaktivatorkonzentration verschiebt sich das ATRP-Gleichgewicht in Richtung der schlafenden Spezies und die Kettenwachstumsgeschwindigkeit nimmt ab. Zudem nimmt die Konzentration an aktiven Kettenenden ab, was eine weitere Reduktion der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Kombination zweier aktiver PNIPAAm-Ketten wird aufgrund der Krümmung der Porenoberfläche mit zunehmender Schichtdicke wahrscheinlicher, da das Porenvolumen mit zunehmend expandierenden Polymerketten in Richtung Porenmitte quadratisch abnimmt (vgl. Abb. 6.3). Ein solcher Effekt wurde schon von Kruk et al. bei der Funktionalisierung von zylindrischen Poren in mesoporösem Silica (Porendurchmesser von 14 und 22 nm) mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA) und Polystyrol (PS) vermutet, da eine hohe Porenfüllung mit einer signifikanten Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerketten und einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung einherging<sup>[101]</sup>.



**Abb. 6.3:** Illustration des Einflusses des abnehmenden freien Porenvolumens mit fortschreitendem PNIPAAm-Kettenwachstum auf die Wahrscheinlichkeit von Terminationsreaktionen. a) Lokale Radikalkonzentration bei moderater Schichtdicke, b) Lokale Radikalkonzentration bei hoher Schichtdicke (idealisierte Abbildung).

Insgesamt zeigt die DG-Kurve über einen großen Zeitbereich ein konstantes PNIPAAm-Kettenwachstum, was als Indikator für kontrollierte Polymerisationsbedingungen gesehen werden kann. Im Vergleich zu einer vorherigen Arbeit<sup>[4]</sup>, wurde die Monomerkonzentration von 4.25 auf 1 mol/L reduziert und zusätzlich vor dem Start der SI-ATRP 10 % Kupfer(II)chlorid zur ATRP-Lösung gegeben um von Anfang an eine ausreichend hohe Deaktivator-Konzentration zu gewährleisten. So konnten die Bedingungen an die Anforderungen einer Membran mit kleineren Poren angepasst werden. Mit einer solchen ATRP-Strategie erreichte die Gruppe um Kruk et al. ein kontrolliertes und gleichmäßiges Polyacrylonitril-Kettenwachstum in mesoporösen Silica mit einem mittleren Porendurchmesser von 15 nm<sup>[102]</sup>. Dabei wurden die Poren nicht verstopft, was durch Stickstoff-Adsorptionsexperimente vor und nach der Funktionalisierung nachgewiesen werden konnte. Die Polyacrylonitril-Ketten wiesen dabei einen PDI zwischen 1.06 und 1.08 auf. Erst für sehr lange Polymerisationszeiten von einigen Tagen erreichte der PDI Werte um 1.3. Als die Poren komplett mit Polymer gefüllt waren, setzte sich das Kettenwachstum auf der äußeren Oberfläche fort. Dies verursachte eine Verbreiterung der Verteilung in Richtung höherer Molekulargewichte und führte zur Erhöhung des PDI.

#### *Untersuchungen zur Gleichmäßigkeit der Funktionalisierung*

Nach 180 Minuten Polymerisationszeit beträgt der Monomerumsatz pro Membran nur ca. 0.1 %. Nachdem die ATRP-Lösung nach dem Einspritzen in den Kolben durch Konvektion in die Poren gelangt ist, müsste im betrachteten Zeitbereich der SI-ATRP genügend Monomer zur Verfügung stehen, so dass es zu keiner Monomerverarmung kommt und die Polymerisation am Leben erhalten werden kann. Desweiteren wurde der Diffusionskoeffizient von NIPAAm mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (siehe

## Diskussion

Gleichung (11) in Abschnitt 2.5.1.1) berechnet und beträgt  $1.56 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Das mittlere Verschiebungsquadrat beträgt demnach ca.  $11 \text{ }\mu\text{m}$  nach 60 Minuten. In dieser Zeit könnte also auch neues Monomer durch den gesamten Querschnitt der PET-Membranen diffundieren ( $8 \text{ }\mu\text{m}$  Membrandicke). Erst bei hohen Porenfüllungsgraden dürfte es zu einer Beeinträchtigung der Diffusion in den Poren kommen (siehe vorheriger Abschnitt). Die Voraussetzungen für eine gleichmäßige Funktionalisierung sind damit theoretisch gegeben.

Experimentelle Bestätigungen finden sich vor allem in der REM-Analyse in Abb. 5.14. Die Aufnahmen zeigen keine Akkumulation von Polymer an den Poreneingängen oder auf der Oberfläche, die darauf hindeuten würde, dass die PNIPAAm-Ketten bevorzugt auf der äußeren Oberfläche wachsen. Die REM-Aufnahme wurde für eine Membran nach 180 Minuten SI-ATRP mit einer trockenen PNIPAAm-Schichtdicke von  $13 \text{ nm}$  angefertigt. Indirekt ist die Aufnahme auch ein Beweis für kontrollierte ATRP-Bedingungen, denn unter unkontrollierten Polymerisationsbedingungen, bei der die Schicht zu schnell wachsen würde, könnte eine Verengung der Poren oder sogar eine zusätzliche PNIPAAm-Schicht auf der Oberfläche erwartet werden. Die Porendurchmesser der funktionalisierten Membranen wurden nicht ausgemessen, da die zusätzlichen  $13 \text{ nm}$  der PNIPAAm-Schicht im Fehlerbereich der Größenbestimmung der Porendurchmesser liegen (vgl. Tab. 5.1).

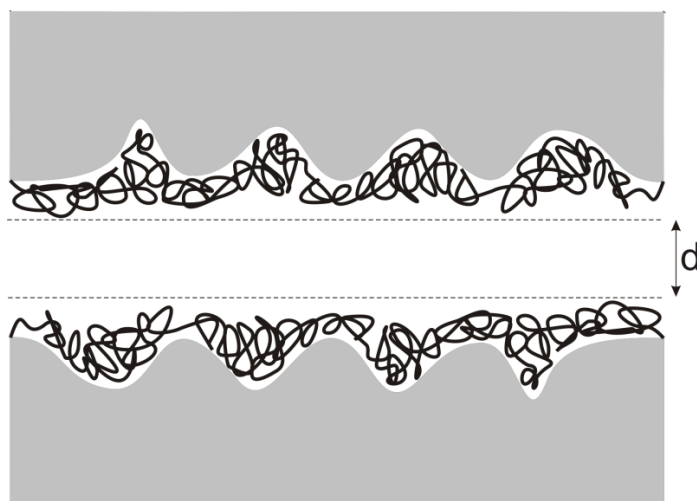
Während der REM-Untersuchung der Proben wurden Versuche unternommen, über energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Stickstoff auf der Oberfläche nachzuweisen, der im PNIPAAm enthalten ist. Eine Untersuchung des Querschnitts der Membran sollte dann Informationen über die Gleichmäßigkeit der Funktionalisierung liefern. Allerdings war das Signal nicht im Spektrum zu finden, womöglich aufgrund des geringen Stickstoffanteils am Polymer von etwa  $12 \text{ }\%$  und aufgrund der Tatsache, dass die PNIPAAm Schicht auf der Membran nur sehr dünn ist. Zudem ist es möglich, dass das aufgebrachte Polymer durch den energiereichen Elektronenstrahl mit fortschreitender Untersuchungszeit abgetragen wurde. Um die Homogenität der Funktionalisierung entlang des Membranquerschnitts zu untersuchen, böte sich alternativ die Pfropfung von Polyacrylsäure (PAA) an. Anschließend könnte eine Kupfer(II)sulfat-Lösung durch die Membran filtriert werden, wobei die Acrylsäure-Funktion das Kupfer komplexieren würde. Eine darauf folgende REM-Untersuchung in Kombination mit EDX entlang des Membranquerschnitts wäre aufgrund der charakteristischen Röntgenlinien des Kupfers erfolgsversprechend. Eine solche Untersuchung wurde kürzlich auf Polyethersulfon-UF-Membranen durchgeführt, bei der

eine PAA-Beschichtung durch Photografting auf die Oberfläche gebracht wurde<sup>[103]</sup>. Die anschließende REM-EDX-Untersuchung ergab, dass das Kupfer/Schwefel-Verhältnis mit der Membrantiefe abnimmt. Dabei war die gefundene Menge an Kupfer auch abhängig von der UV-Bestrahlungsintensität.

Zuletzt untermauern die Permporometrie-Ergebnisse die homogene Funktionalisierung der Membranen (vgl. Abb. 5.15). Die PET80-Membran zeigt nach 180 Minuten Polymerisationszeit eine Reduktion der mittleren Porengröße von 111 auf 93 nm. Dies entspricht einer trockenen Schichtdicke von 9 nm. Wichtig ist, dass sich die Breite der Porengrößenverteilung nicht geändert hat, was bedeutet, dass alle Poren gleichmäßig mit PNIPAAm funktionalisiert werden. Bei genauerer Betrachtung fällt eine Diskrepanz zwischen der berechneten trockenen Schichtdicke (14 nm) und der trockenen Schichtdicke, die mittels Permporometrie bestimmt wurde (9 nm), auf. Für die Berechnung der trockenen Schichtdicken werden eine glatte Oberfläche und eine Polymerdichte von 1.1 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Die Diskrepanz lässt sich mit der realen Morphologie der Membranen erklären, die eine gewisse Rauigkeit aufweisen, welche schon im AFM-Experiment für eine PET80-Basismembran festgestellt wurde (vgl. Abschnitt 5.1.4). Die mittlere Tiefe der Mulden, die sich auf der Membranoberfläche finden lassen, beträgt im Durchschnitt 5 nm. Diese können gut mit dem chemischen Ätzprozess bei der Produktion der Kernspurmembranen in Verbindung gebracht werden (vgl. Abschnitt 2.3.3). Die Abweichung von 5 nm lässt sich damit erklären, dass der Anteil des gepfropften PNIPAAm, das sich in den Mulden befindet, nicht zur gemessenen Reduktion des mittleren Porendurchmessers beitragen kann (vgl. Abb. 6.4).

Mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Methoden konnte gezeigt werden, dass durch die SI-ATRP die Membranporen gleichmäßig funktionalisiert werden können. Die Membranen wurden mit diesen Methoden allerdings nur im trockenen Zustand untersucht. Einschränkungen bezüglich der Gleichmäßigkeit der Funktionalisierung ergeben sich aus den Filtrationsexperimenten mit Silica-NP, also unter Bedingungen, bei denen sich die PNIPAAm-Schicht im gequollenen Zustand befindet (vgl. dazu die Diskussion in Abschnitt 6.8.1.2 und Abb. 6.12). Die erhaltenen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass für Membranen nach kurzer ATRP-Zeit die PNIPAAm-Ketten am Eingang der Poren länger sind als innerhalb der Membranstruktur.

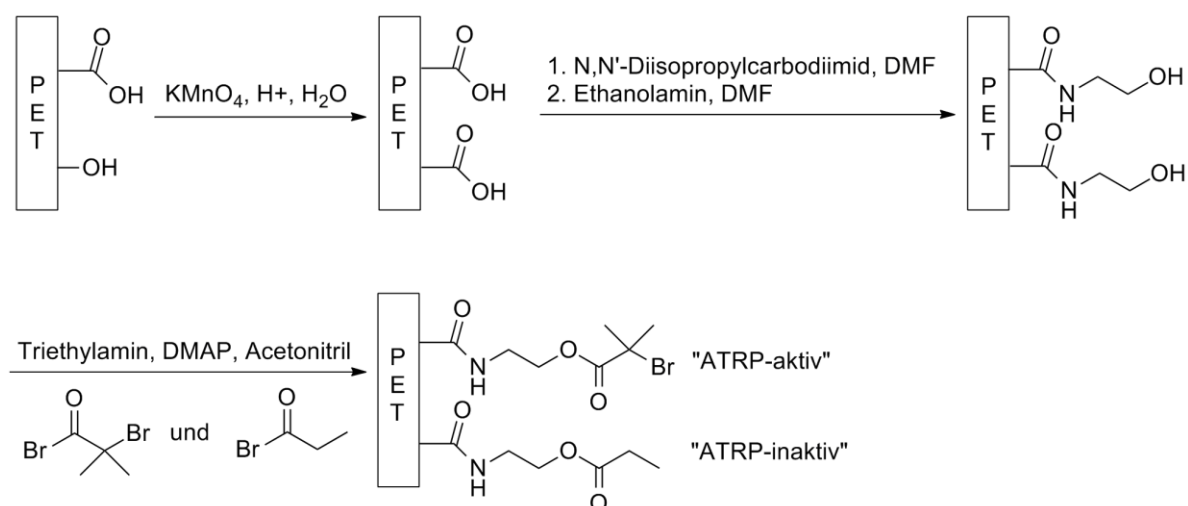




**Abb. 6.4:** Das trockene PNIPAAm, welches sich in den Mulden der Porenoberfläche befindet, kann nicht zum gemessenen mittleren Porendurchmesser  $d$  beitragen (idealisierte Skizze).

### 6.2.2 Variation der Initiatordichte

Zur Verdünnung der Initiatordichte auf der Membranoberfläche wurden die „ATRP-aktiven“ Initiatormoleküle ( $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid) mit „ATRP-inaktiven“ Molekülen (Propionylbromid) verdünnt (vgl. Abschnitt 4.1.1.3). Abb. 6.5 zeigt das gesamte Schema der Vorfunktionalisierung der PET-Membranen, bei dem die Initiatorimmobilisierung den letzten Schritt darstellt.



**Abb. 6.5:** Schema zur Vorfunktionalisierung der PET-Membranen. Im letzten Schritt erfolgt die „Verdünnung“ der Initiatordichte auf der Membranoberfläche durch Mischungen von  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid und Propionylbromid.

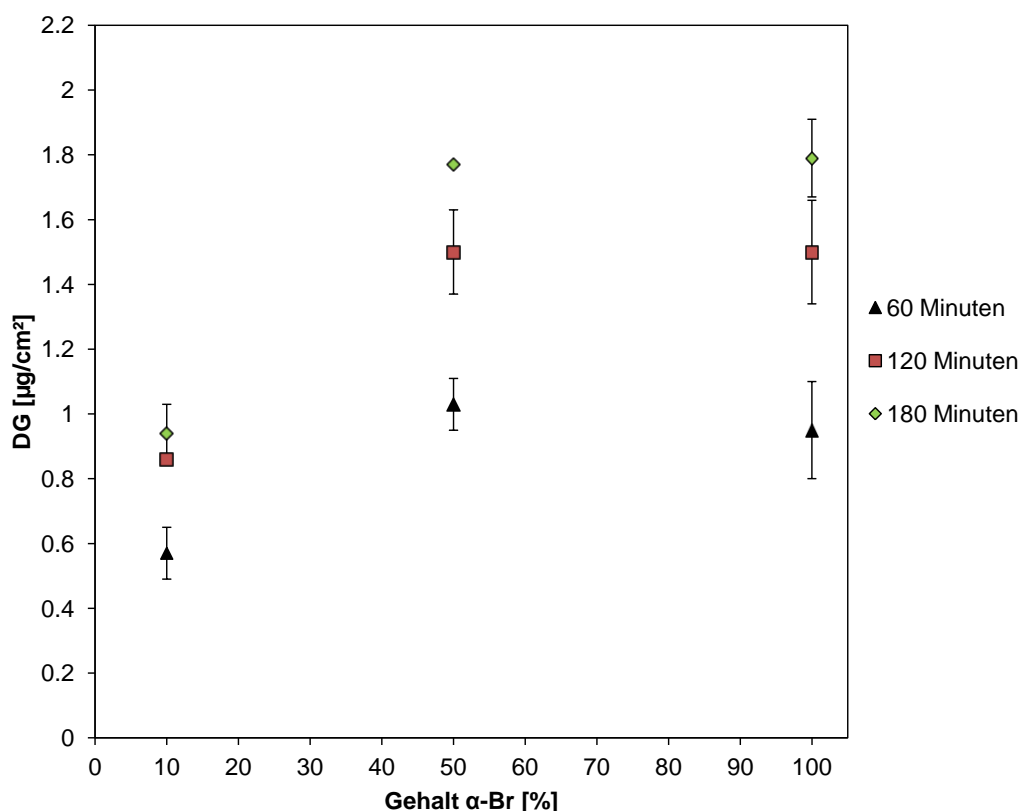
Tomicki et al. zeigten durch eine XPS-Studie auf PET-KSM, dass mit dieser Strategie eine deutliche Verringerung der Initiatordichte möglich ist<sup>[94,97]</sup>. Desweiteren konnte demonstriert werden, dass eine Halbierung der „ATRP-aktiven“ Moleküle in der Lösung („50 % Initiatordichte“) nicht gleichzeitig auch zu einer Halbierung der Initiatordichte auf

der Oberfläche führt. Sie war vielmehr niedriger und konnte nach Integration der XPS-Peaks auf etwa 25 % geschätzt werden. Als Erklärung wurde eine höhere Reaktivität des Propionylbromids gegenüber des  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromids angenommen. Bei einer 1:12 Verdünnung der „ATRP-aktiven“ Initiatoren stimmte das nach XPS gemessene Verhältnis allerdings überein. Die Verdünnung der Initiator-dichte auf der Oberfläche wurde in dieser Arbeit auf gleiche Weise vorgenommen, d.h. es ist auch mit ähnlichen Tendenzen bezüglich der „realen“ Initiator-dichten zu rechnen. Aus terminologischen Gründen und aufgrund der Tatsache, dass die Initiatorverdünnung für die PET80-Membranen nicht mit XPS kontrolliert wurde, werden die Bezeichnungen „50 und 10 % Initiator-dichte“ beibehalten.

Abb. 6.6 zeigt den DG der PET80-Membranen als Funktion des Gehaltes an  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid in der Lösung zur Initiatorimmobilisierung. Bei sonst gleichen Polymerisationsbedingungen ist zu beobachten, dass die DG-Werte für 100 und 50 % Initiator-dichte nahezu gleich sind. Bei weiterer Reduzierung der Initiator-dichte auf 10 % kann beobachtet werden, dass die DG-Werte bei gleicher Polymerisationszeit signifikant kleiner werden. Der Grund für die Gleichheit der DG-Werte bei Initiator-dichten von 100 und 50 % liegt vermutlich darin, dass bei beiden Systemen die gleiche Pfropfdichte erreicht wird. Dies wird besonders beim Vergleich der gequollenen Schichtdicken bei 23 °C deutlich: Nach 60 Minuten Polymerisationszeit wird ein nahezu identischer DG erhalten und auch die Schichtdicken liegen im gleichen Bereich, denn die Membran, die mit einer Initiator-dichte von 100 % gepfropft wurde, weist eine Schichtdicke von 16 nm und die Membran mit 50 % Initiator-dichte eine Schichtdicke von 20 nm auf. Es ist bekannt, dass die Initiierungseffizienz bei Systemen mit maximaler Initiator-dichte eher gering ist, wobei in der Literatur häufig ein Wert von 10 % angegeben wird<sup>[27,104]</sup>. Umgekehrt ist die Initiierungseffizienz bei kleineren Initiator-dichten eher hoch. Liu et al. konnten mit molekulardynamischen Untersuchungen einen Unterschied in der Initiierungseffizienz in Abhängigkeit von der Initiator-dichte feststellen<sup>[105]</sup>. Bei hohen Initiator-dichten wird demnach ein großer Teil der verfügbaren Initiatorstellen nicht genutzt, da sie von den wachsenden Polymerketten sterisch abgeschirmt werden. Bei niedrigen Initiator-dichten ist dagegen der Effekt der sterischen Abschirmung kleiner, da die wachsenden Ketten weiter voneinander entfernt sind. Eine hohe Nutzung der Initiatorstellen ist dann die Folge. Bei einer Initiator-dichte von 10 % ist die Steigerung des DG mit der Zeit signifikant langsamer, da weniger Initiatorstellen für das Polymerwachstum zur Verfügung stehen und sich die Polymerisationsgeschwindigkeit bezogen auf den Monomerverbrauch

## Diskussion

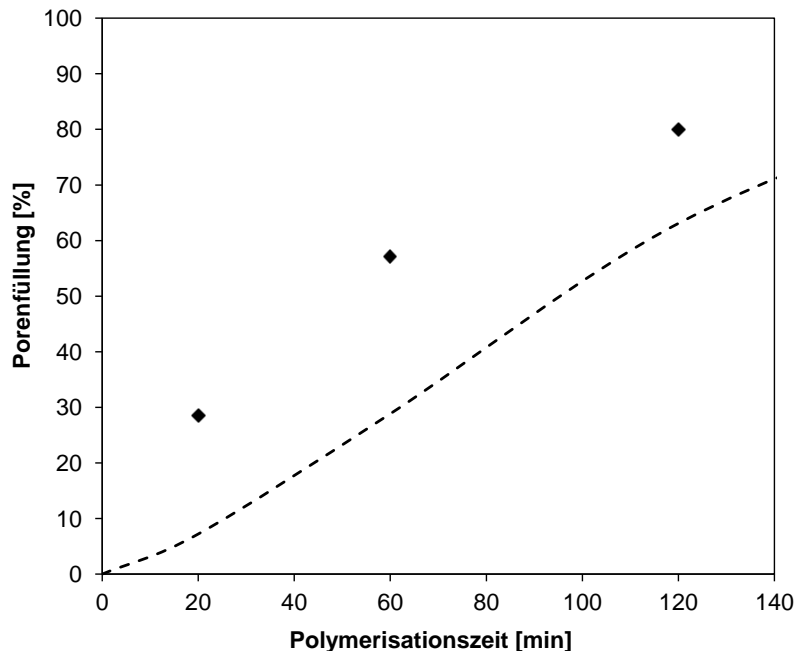
proportional zur Initiatorkonzentration verhält (vgl. Gleichung (10) in Abschnitt 2.4.2). Bei gleichem DG müssten die effektiven Schichtdicken von Membranen, die mit 10 % Initiator dichte funktionalisiert wurden, höher sein, als für Membranen mit 100 und 50 % Initiator dichte, da die einzelnen Ketten länger werden. Dies ist für Membranen nach einer Polymerisationszeit von 180 Minuten der Fall ( $DG = 0.94 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). Sie weisen bei 23 °C eine Schichtdicke von 31 nm auf, während die Membranen mit 100 bzw. 50 % Initiator dichte bei nahezu gleichem DG (0.95 und  $1.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) Schichtdicken von 16 bzw. 20 nm haben. Die in dieser Arbeit beobachteten Effekte in Abhängigkeit von der Initiator dichte werden qualitativ auch in der Literatur beobachtet<sup>[27]</sup>.



**Abb. 6.6:** DG unter identischen Bedingungen als Funktion des Gehaltes an  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid in der Lösung zur Einstellung der Initiator dichte.

### 6.2.3 PET30-Membranen

Nach den Erfahrungen in der Diplomarbeit<sup>[106]</sup> wurde die Funktionalisierung der PET30-Membranen mit einer NIPAAm-Konzentration von 0.5 mol/L durchgeführt, um das Polymerisationssystem an die kleineren Poren anzupassen, denn die Monomerkonzentration verhält sich proportional zur Polymerisationsgeschwindigkeit (vgl. Gleichung (10) in Abschnitt 2.4.2). Ansonsten ist es dem System zur Funktionalisierung der PET80-Membranen identisch. Insgesamt sind die DG-Werte niedriger als für die PET80-Membranen; nach 120 Minuten ist der DG etwa 43 % geringer. Der Kurvenverlauf ähnelt der Wachstumskurve der PET80-Membranen, wobei es innerhalb der ersten 20 Minuten zu einem stärkeren Anstieg kommt und zwischen 90 und 120 Minuten eine deutliche Verlangsamung des Polymerwachstums erfolgt. Abb. 6.7 zeigt die Porenfüllung als Funktion der Polymerisationszeit und es fällt auf, dass das Abflachen der Wachstumskurve ebenfalls zwischen 60 und 80 % Porenfüllung beginnt. Aufgrund der stärkeren Krümmung der Porenoberfläche hätte hier mit einer stärkeren Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit als Funktion des Porenfüllungsgrades gerechnet werden können. Die Porengröße bzw. –krümmung hat hier aber anscheinend noch keinen Einfluss.



**Abb. 6.7:** Polymerisationszeit vs. Porenfüllung für PET30-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiatordichte. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Porenfüllung für PET80-g-PNIPAAm-Membranen aus Abb. 6.2.

### 6.2.4 Funktionalisierung der Aluminiumoxid-Membranen

Sowohl für die AAO-Membranen (mittlerer Porendurchmesser von 168 nm) als auch für die nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen (mittlerer Porendurchmesser von 67 nm) wurde das für die PET80-Membranen etablierte Polymerisationssystem benutzt. In den ersten 20 Minuten wird bei den AAO-Membranen erneut ein stärkerer Anstieg des DG beobachtet, mit anschließendem linearem Verlauf. Nach 120 Minuten beträgt die Porenfüllung 74 % und liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie die PET80-g-PNIPAAm-Membranen (63 % Porenfüllung nach 120 Minuten Polymerisationszeit).

Die Wachstumskurve des PNIPAAm auf den nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen zeigt die gleichen Effekte wie auf den PET80-Membranen. Dazu kommt, dass der DG nach 120 Minuten im Bereich der PET80-Membranen liegt. Aufgrund der geringen Bruchfestigkeit dieser Membranen konnten keine Flusseperimente durchgeführt werden und es liegen damit keine Informationen zum Quell- und Schaltverhalten des PNIPAAm in diesen Poren vor.

Insgesamt kann mit der erfolgreichen Funktionalisierung der beiden Aluminiumoxid-Membranen gezeigt werden, dass eine Übertragung des bei den PET-Membranen etablierten ATRP-Systems auch auf andere Materialien möglich ist.

### 6.3 Funktionalisierung der Silicium-Wafer mittels SI-ATRP

Die Vorfunktionalisierung der Silicium-Wafer bestand analog zu den Aluminiumoxid-Membranen aus zwei Schritten, der Silanisierung und der anschließenden Acylierung, d.h. der Initiatorimmobilisierung (vgl. Abb. 5.6). Der Silanisierungsschritt wurde mit 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) durchgeführt, wobei die Reaktionsbedingungen einer optimierten Vorschrift von Howarter et al. entnommen wurden<sup>[107]</sup>. Diese Gruppe konnte mit 1 % APTES in trockenem Toluol, bei 25 °C und einer Reaktionszeit von einer Stunde eine Schichtdicke von 1.5 nm auf Silicium-Wafern erreichen. Obwohl die Experimente nach dieser Vorschrift durchgeführt wurden, ist die erhaltene Schicht  $8.1 \pm 1$  nm dick. Grund dafür könnten Wasserspuren im Toluol gewesen sein, die dann durch Hydrolyse die Bildung von Multilagen begünstigten. Die Schicht wurde als „Initiatorschicht“ nach der Initiatorimmobilisierung ellipsometrisch vermessen, wobei sich die Schichtdicke nach der Acylierung mit  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid nicht signifikant geändert haben dürfte. Eine Monolage APTES entspricht einer Dicke von 0.7 nm, so dass etwa elf Lagen Polysiloxan aufgetragen wurden.

Für die Pfropfung einer signifikanten PNIPAAm-Menge musste die Monomerkonzentration von 1 auf 3 mol/L erhöht werden. Nachdem die PNIPAAm

Schicht erst linear wächst, kommt es ab einer Polymerisationszeit von einer Stunde zu einem raschen Abflachen der Wachstumskurve. Grund dafür ist die Zunahme von Terminationsreaktionen und damit ein Anstieg der Kupfer(II)-Konzentration mit der Zeit. Bei dieser Funktionalisierung wurde darauf verzichtet, Kupfer(II) vor dem Start der ATRP zuzufügen, so dass von Anfang an die Radikalkonzentration höher war und damit auch die Wahrscheinlichkeit für Terminationsreaktionen.

### 6.4 Bewertung der Temperaturschaltbarkeit der funktionalisierten Membranen und Silicium-Wafer

#### 6.4.1 PET80-Membranen

##### 6.4.1.1 Maximale Initiatordichte

Der Quotient aus den hydrodynamischen Schichtdicken bei 23 °C und den berechneten trockenen Schichtdicken liefert den Quellgrad. Er steigt mit der PNIPAAm-Kettenlänge an, wobei er nach 20 Minuten Polymerisationszeit mit 1 am niedrigsten ist, nach 60 Minuten auf 2 und nach 180 Minuten auf 2.7 steigt (vgl. Tab. 5.2). Ursache dieses Trends ist die steigende Abstoßung der Kettensegmente mit steigendem Molekulargewicht, aus der einer Streckung der Ketten in Richtung der Porenmitte erfolgt. Die Theorie von de Gennes unterstützt diese These, nach der sich die Schichtdicken von an Oberflächen angebundenen Polymerketten in einem guten Lösungsmittel proportional zum Molekulargewicht verhalten<sup>[18]</sup>. Nach 20 Minuten Polymerisationszeit kann keine Quellung des PNIPAAm beobachtet werden, denn die trockene Schichtdicke ist gleich der gequollenen Schichtdicke (je 4 nm). Die gefropfte Schicht ist zu diesem Zeitpunkt sehr dünn und ein Teil der Schicht verbirgt sich noch in den Mulden der PET-Oberfläche, die die Messung des Wasserflusses nicht beeinflussen (vgl. auch Abb. 6.4).

Auf gleiche Weise kann der fehlende Temperaturschalteffekt der Membranen nach 20 Minuten Polymerisationszeit erklärt werden. Zwischen 60 und 180 Minuten ist der Schalteffekt konstant und bewegt sich zwischen 1.9 und 2.3. Mit weiter steigender Kettenlänge sinkt der Schalteffekt auf 1.5 (vgl. Tab. 5.2 und Abb. 5.18). Die deutlichen Schalteffekte führen zu einer definierten Einstellung der hydrodynamischen Porendurchmesser mit der Temperatur (vgl. Abb. 5.19). So können die Poren je nach DG bei 23 °C „geschlossen“ werden und dann bei 45 °C wieder „geöffnet“. Die eindeutigen Schalteffekte zeigen auch, dass die Krümmung der Porenoberfläche offensichtlich nicht so stark ist, dass es zu einer negativen Beeinflussung der

Schalteffekte kommt (vgl. Abschnitt 6.4.1.2). Dimitrov et al. konnten mit einer molekulardynamischen Untersuchung zeigen, dass die Polymerketten erst in sehr kleinen Poren gestaucht werden und sich dann aufgrund der Krümmung und des fehlenden Platzes in der Porenmitte verstärkt in lateraler Richtung ausstrecken<sup>[108]</sup>. Ein solcher Effekt würde dann zu einer signifikanten Reduktion des Quellgrades und z.T. auch des Schalteffektes führen, was hier aber nicht beobachtet werden kann. Auch nach 240 Minuten Polymerisationszeit kommt es nicht zu einer signifikanten Abnahme des Quellgrades, nur der Schalteffekt wird offensichtlich beeinflusst.

Die beobachteten Schalteffekte, d.h. das Ausmaß der Konformationsänderung, der durch die Temperatur induziert wird, geben Hinweise darauf dass sich die gepfropften PNIPAAm-Ketten im Bürsten-Regime befinden. Diese Annahme wird durch vorherige Arbeiten, zum Beispiel von Yim et al. unterstützt<sup>[109,110]</sup>. In diesen Arbeiten wurde die Neutronenreflektion verwendet um PNIPAAm-Schichten auf Gold- und Silicium-Substraten auf ihre Temperaturschaltbarkeit in Abhängigkeit von der Pfropfdichte und der Kettenlänge zu untersuchen. Für mittlere Pfropfdichten, d.h. zwischen 0.06 und 0.08 Ketten/cm<sup>2</sup> wurden Schalteffekte zwischen 2 und 4 beobachtet. Bei Pfropfdichten, die eine Größenordnung kleiner waren, konnte keine Schaltbarkeit mehr gemessen werden. Eine sehr viel höhere Pfropfdichte von 0.54 Ketten/cm<sup>2</sup> führte zu etwas niedrigeren Schalteffekten zwischen 1.5 und 2<sup>[110]</sup>. Bei hohen Pfropfdichten treten niedrigere Schalteffekte auf, da die PNIPAAm-Ketten dichter gepackt sind und weniger Raum zum Kollabieren haben. Der Polymeranteil  $\phi_{Polymer}$  im Volumen der Schicht wird kleiner, umso kleiner die Pfropfdichte ist. Yim et al. argumentierten, dass als eine Konsequenz daraus die Lösungsmittelqualität bei 20° C verbessert ist und daher die Differenz der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi(\phi_{Polymer})$  bei 20 und 40 °C größer wird, was die größeren Schalteffekte bei mittlerer Pfropfdichte erklären könnte (vgl. dazu auch Abschnitt 2.1.2). Warum die Schalteffekte bei noch kleiner werdender Pfropfdichte wieder sinken, konnte mit diesem Ansatz jedoch nicht erklärt werden. Die Ergebnisse dieser Gruppe sind trotzdem in guter Übereinstimmung mit den SFC („self-consistent-field“)-Berechnungen von Mendez et al.<sup>[111]</sup>. Sie berichteten über ein Maximum des PNIPAAm-Schalteffektes für mittlere Pfropfdichten-Werte. Für hohe und niedrige Pfropfdichten sank der Schalteffekt. Desweiteren berichteten sie, dass der Schalteffekt mit steigender Molmasse auch steigt, aber das Maximum der Schalteffekte sich dabei zu kleineren Pfropfdichte-Werten verschiebt. Die in dieser Arbeit beobachteten Schalteffekte für die maximale Initiatordichte liegen demnach im Bereich einer höheren Pfropfdichte. Hier wurde jedoch bei hohen Molmassen, d.h. nach einer

## Diskussion

Polymerisation nach 240 Minuten, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Mendez et al. ein geringer Schalteffekt beobachtet (1.5, siehe oben).

Eine grobe Abschätzung der Pfropfdichte kann ausgehend von der Carboxylgruppendichte, und bei Annahme eines 100%-Umsatzes aller Gruppen bei der Initiatorimmobilisierung, durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde nach der oxidativen Hydrolyse eine Carboxylgruppendichte von 0.7 Gruppen/nm<sup>2</sup> für PET80-Membranen gemessen (vgl. Abschnitt 4.2.10.1). Dieser Wert ist etwa 4.7-mal kleiner, als bei einer vorherigen Arbeit für PET400-Membranen gemessen wurde, obwohl in beiden Fällen die BET-Fläche zur Berechnung herangezogen wurde<sup>[97]</sup>. Ein Grund dafür könnten die kleineren Poren sowie die Oberflächenrauigkeit der Membranen sein, denn der Thionin-Assay wurde für planare Systeme entwickelt, bei denen die Oberflächengruppierungen einfacher zugänglich sind<sup>[112]</sup>. Trotzdem kann mit einer abgeschätzten Initiatordichte von 0.7 Initiatorgruppen/nm<sup>2</sup> auch eine Pfropfdichte abgeschätzt werden. Bei einer typischen ATRP-Initiierungseffizienz von 10 %<sup>[27,104]</sup> würde die Pfropfdichte 0.07 Ketten/nm<sup>2</sup> betragen. Daraus lässt sich unter Anwendung von Gleichung (27) ein Molekulargewicht für die PNIPAAm-Ketten berechnen:

$$M_n = \frac{I_{trocken} \times \rho_{Bulk} \times N_A}{\sigma} \quad (27)$$

$M_n$  ist das Molekulargewicht,  $I_{trocken}$  die berechnete trockene Schichtdicke auf der Membranoberfläche,  $\rho_{Bulk}$  die PNIPAAm Bulk-Dichte von 1.1 g/cm<sup>3</sup>,  $N_A$  die Avogadro-Zahl und  $\sigma$  die abgeschätzte Pfropfdichte. Bei Einsetzen der Werte für eine Membran nach einer Polymerisationszeit von 180 Minuten, die eine trockene Schichtdicke von 17 nm aufweist, beträgt dann das Molekulargewicht 161 kg/mol. Der Polymerisationsgrad wird nach Gleichung (28) berechnet und beträgt 1422.

$$DP = \frac{M_{PNIPAAm}}{M_{NIPAAm}} \quad (28)$$

Das Molekulargewicht des Polymers wird dabei durch das Molekulargewicht des Monomers (113.16 g/mol für NIPAAm) dividiert. Desweiteren lässt sich die Distanz zwischen zwei Pfropfpunkten  $s$  aus der abgeschätzten Pfropfdichte berechnen:

$$s = \sigma^{-\frac{1}{2}} \quad (29)$$



## Diskussion

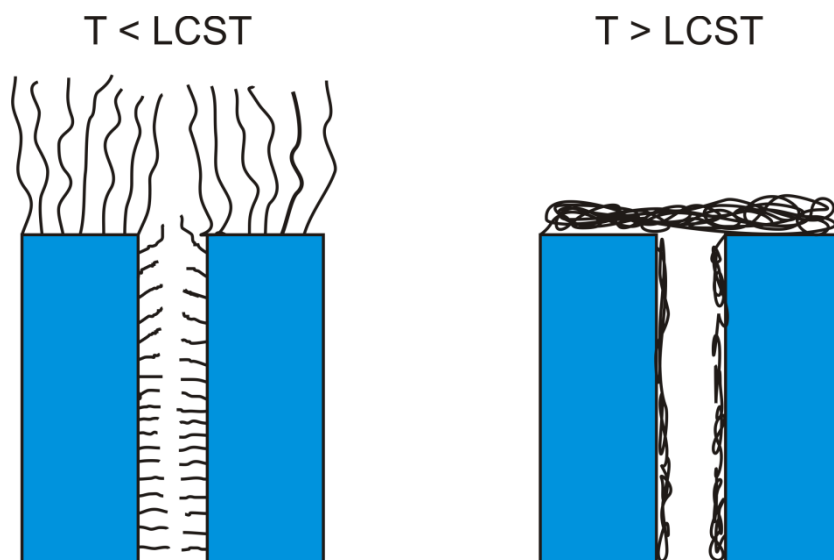
s ist für die Membran nach 180 Minuten Polymerisationszeit 3.8 nm. Für die Berechnung des Knäuelradius  $R_g$  lässt sich die folgende Formel anwenden.  $L_{NIPAAm}$  ist dabei der Durchmesser des NIPAAm (0.3 nm)<sup>[21]</sup>:

$$R_g = L_{NIPAAm} \times DP^{\frac{1}{3}} \quad (30)$$

$R_g$  nimmt einen Wert von 23.4 nm an. Das Kriterium für eine Polymerbürste,  $s \ll 2R_g$ <sup>[21]</sup>, ist dabei erfüllt, so dass die hier gepfropften PNIPAAm-Ketten als Bürsten angesehen werden können. Darüber hinaus stellten Plunkett et al. fest, dass auch eine relativ niedrige Pfropfdichte von 0.05 Ketten/nm<sup>2</sup> im Molekulargewichtsbereich zwischen 50 und 300 kg/mol immer noch zu einer Bürstenstruktur führen würde<sup>[113]</sup>. Als weiterer Hinweis für eine dichte Polymerstruktur können die berechneten scheinbaren Polymerdichten angesehen werden, die aus dem DG und der gequollenen Schichtdicke bei 23 °C berechnet werden. Die Werte schwanken je nach Membran zwischen 0.41 und 0.44 g/cm<sup>3</sup>. UV-polymerisierte PNIPAAm-Schichten zum Beispiel, weisen eine weitaus kleinere scheinbare Dichte von 0.06 g/cm<sup>3</sup> auf<sup>[4]</sup>, was mit einer kleineren Pfropfdichte und einem entsprechend höheren Wassergehalt in Verbindung gesetzt werden kann. Für solche Membranen wurden Schalteffekte von 15 gefunden, was einerseits mit der geringen Pfropfdichte und andererseits mit der hohen Polydispersität der Ketten erklärt werden konnte. Dieses Ergebnis ist in entgegen der Beobachtung von Yim et al.<sup>[110]</sup>, die ein Maximum der Schalteffekte für mittlere Pfropfdichten vorgeschlagen hatten. Allerdings muss dabei auch berücksichtigt werden, dass Schichten, die mit Hilfe der SI-ATRP gepfropft wurden, eine geringere Polydispersität aufweisen.

Zusammenfassend gesehen wurden temperaturschaltbare Ultrafiltrationsmembranen erhalten, wobei sich die gepfropften PNIPAAm-Ketten im Bürsten-Regime befinden und die konkave Porenkrümmung keinen negativen Einfluss auf die Effektivität der Schaltbarkeit hat. In einer früheren Arbeit wurden von einer anderen Gruppe PET80-KSM mit PNIPAAm via SI-ATRP funktionalisiert und es wurde beobachtet, dass die Permeabilität nach Schalten der Temperatur auf oberhalb der LCST im Vergleich zur Raumtemperatur abnahm<sup>[8]</sup>. Ein solcher „negativer“ Schalteffekt ist durch Werte kleiner als 1 gekennzeichnet. Als Grund dafür wurde angenommen, dass die PNIPAAm-Ketten in einem SI-ATRP Experiment an der äußeren Membranoberfläche länger werden als innerhalb der Poren. Dies führt oberhalb der LCST zu einer Blockade der Poren durch

eine dichte PNIPAAm-Schicht, welche die Permeabilität von Wassermolekülen und Ionen stark behindert (vgl. Abb. 6.8).



**Abb. 6.8:** Konsequenz einer unkontrollierten Funktionalisierung einer Membran mit kleinen Poren. Oberhalb der LCST kommt es zu einer Blockade der Poren, was sich als „negativer“ Schalteffekt äußert.

Der Grund für diese experimentelle Beobachtung kann im Polymerisationssystem gesehen werden, denn die Gruppe um Alem et al.<sup>[8]</sup> benutzte Wasser als Lösungsmittel. Für solche polare Systeme ist bekannt, dass sie einen beschleunigenden Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit haben. Wasser führt in diesem Fall zu einer Hydrolyse der Deaktivator-Spezies und damit auch zu einer Verringerung der Deaktivierungsgeschwindigkeit. Die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht sich und die Kontrolle über die ATRP wird verloren<sup>[81,114]</sup>. Die Auswahl eines geeigneten ATRP-Systems ist demnach essentiell um Poren kleiner als 100 nm effektiv zu funktionalisieren, vor allem wenn definierte Schalteffekte beobachtet werden sollen. Die Ergebnisse von Filtrationsexperimenten von PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit Silica-NP, die in Abschnitt 6.8.1.2 diskutiert werden, zeigen für Membranen mit kleinem Funktionalisierungsgrad bzw. nach kurzen ATRP-Zeiten, dass die PNIPAAm-Kettenlängenverteilung im gequollenen Zustand an den Poreneingängen ebenfalls nicht ideal ist.

#### 6.4.1.2 PNIPAAm-funktionalisierte Silicium-Wafer

Die Untersuchungsergebnisse der auf den Silicium-Wafern gepfropften PNIPAAm-Schichten sollten als Referenz zum Membransystem dienen, da es sich dabei um ein System mit einer glatten Oberfläche handelt. Es wurden zwei Proben erhalten, die eine zu den PET-Membranen vergleichbare trockene Schichtdicke aufwiesen: Die Wafer

nach 15 und 30 Minuten Polymerisationszeit mit trockenen Schichtdicken von 11 und 19 nm (vgl. Abb. 5.27). Dabei weist die Probe nach 15 Minuten einen hohen Quellgrad von 3.1 auf und auch der Schalteffekt war mit 1.9 der größte unter allen Proben. Schon bei der nächsten Probe, nach 30 Minuten Polymerisationszeit, sinken der Quellgrad auf 2.2 und der Schalteffekt auf 1.6. Zunächst ist davon auszugehen, dass die Initiator-dichte auf einer Silicium-Wafer-Oberfläche größer ist als auf den PET-Membranen. Sindorf et. al. berechneten die maximal mögliche Gruppendichte aufgrund von geometrischen Abschätzungen einer triethylsilyl-bedeckten Oberfläche in einer dichtesten Packung und erhielten einen Wert von  $2.1 \text{ Gruppen/nm}^2$ <sup>[115]</sup>. Ausgehend von einer solchen Initiator-dichte (bei 100 % Umsatz bei der Initiator-immobilisierung) und einer Initiierungseffizienz von 10 % bei der SI-ATRP, betrüge die Pfropfdichte  $0.21 \text{ Ketten/nm}^2$ , was drei Mal höher als für eine PET-Membranoberfläche ist (vgl. Abschnitt 6.4.1.1). Der Quellgrad der PNIPAAm-Ketten auf den PET80-Membranen ist bei einer vergleichbaren trockenen Schichtdicke von 8 nm mit einem Wert von  $2 \pm 0.3$  kleiner. Der größere Quellgrad bei der dünnsten Schicht der Silicium-Wafer könnte also durch die höhere Pfropfdichte erklärt werden. Dazu passt, dass der Schalteffekt der PET80-Membran mit  $2.3 \pm 0.2$  etwas höher ist. Mit steigender Polymerisationszeit und Kettenlänge kommt es zu einer Abnahme des Quellgrades aufgrund von zunehmenden Terminationsreaktionen, d.h. die PNIPAAm-Schicht wird mit zunehmender Zeit in Wachstumsrichtung „dünner“ und damit nimmt auch die Tendenz der Kettenstreckung ab. Es kann davon ausgegangen werden, dass Terminationsreaktionen auf den Wafern häufiger vorkamen, da kein Kupfer(II) zu Beginn der Polymerisation zugegeben wurde. Auch auf den Membranen nimmt der Schalteffekt mit steigender Kettenlänge ab (siehe Abschnitt 6.4.1.1). Die PET80-g-PNIPAAm-Membranen nach 240 Minuten Polymerisationszeit lassen sich gut mit der Silicium-Wafer-Probe nach 30 Minuten vergleichen. Beide weisen eine trockene Schichtdicke von 19 nm auf. Der Schalteffekt der Membran liegt bei  $1.5 \pm 0.1$  und der des Wafers bei 1.6. Auch der Quellgrad ist bei beiden Proben vergleichbar, für die Membran beträgt er  $2.5 \pm 0.3$  und beim Wafer 2.2. Sowohl bei den PNIPAAm-Schichten auf den Wafern, als auch auf den PET80-Membranen fällt auf, dass die kollabierte Schichtdicke nicht auf das Niveau der trockenen Schichtdicken fällt. Während dies bei den Wafer-Proben systematisch bei jeder Probe in gleichem Ausmaß der Fall ist, steigt die Diskrepanz bei den Membranen mit steigender Schichtdicke (vgl. Abb. 5.18). Die Ergebnisse der Wafer lassen darauf schließen, dass nach Entquellen bei höherer Temperatur noch ein signifikanter Gehalt an Wasser in der Schicht verbleibt. Darauf lassen auch die Brechungsindices schließen:

## Diskussion

Bei einer Wellenlänge von 633 nm beträgt der Brechungsindex der trockenen PNIPAAm-Schicht 1.49, der kollabierten Schicht 1.45 bei 40 °C, der gequollenen PNIPAAm-Schicht bei 21 °C 1.38 und der von Wasser 1.33. Dieses Ergebnis ist konsistent mit verschiedenen Studien aus der Literatur. Der Wassergehalt von PNIPAAm in Lösung beträgt im phasenseparierten Zustand bei einer Temperatur von 40 °C 52 %<sup>[34]</sup>. Für vernetzte PNIPAAm-Mikrogelpartikel im entquollenen Zustand wurden Wassergehalte von etwa 20 % bestimmt<sup>[116]</sup>. Bittrich et al. berechneten den Gehalt an Pufferlösung in PNIPAAm-Bürstenschichten, die via „grafting-to“ auf Silicium-Wafer aufgebracht wurden, mit Hilfe ellipsometrischer Daten. Die Ergebnisse zeigten, dass der Gehalt an Pufferlösung in der Schicht umso höher ist, je geringer die Pfropfdichte ist. Bei einer Pfropfdichte von 0.33 Ketten/nm<sup>2</sup> betrug der Gehalt an Pufferlösung in der Schicht etwa 30 % und bei einer Pfropfdichte von 0.04 Ketten/nm<sup>2</sup> etwa 70 %<sup>[20]</sup>.

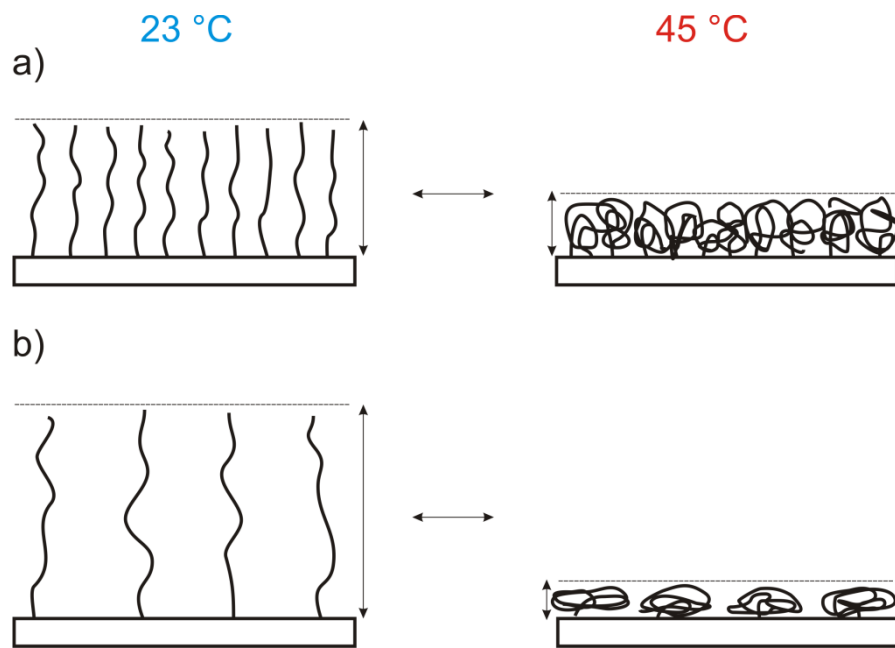
Auch wenn die Pfropfdichten der beiden Materialien unterschiedlich sind, so lassen sich dennoch ähnliche Schalteffekte und Tendenzen feststellen. Die Ergebnisse dieser Studie und der Vergleich mit den Membranergebnissen untermauern das Argument, dass die konkave Krümmung der Poren keinen Einfluss auf die Schalteffekte hat.

Die Daten in Abb. 5.30 zeigen einen unerwartet breiten Übergang zwischen kollabiertem und gequollenem Zustand der PNIPAAm-Schicht. In der Arbeit von Bittrich et al. wurden auch die Schalteffekte der PNIPAAm-Bürstenschichten mit verschiedenen Molmassen untersucht<sup>[20]</sup>. Ein scharfer Übergang wurde dabei nur bei einer hohen Pfropfdichte von 0.33 Ketten/nm<sup>2</sup> beobachtet. Unterhalb dieser Pfropfdichte kam es zu einer ähnlich starken Verbreiterung des Übergangs wie in dieser Arbeit, wobei der Effekt umso stärker war, je kleiner die Pfropfdichte wurde. Die Ergebnisse in dieser Arbeit könnten auch durch apparative Mängel aufgetreten sein. Die Flüssigkeitsmesszelle am Ellipsometer verfügte über keine Heizung, daher wurden die Messungen bei fallenden Temperaturen durchgeführt. Möglicherweise war die Temperaturverteilung in der Messzelle nicht homogen und die Messungen deswegen mit Ungenauigkeiten behaftet. Die PNIPAAm-Bürstenschichten, die mittels photothermischem Lasermanipulationsverfahren vermessen wurden (vgl. Abschnitt 2.2.2) zeigten einen wesentlich „schärferen“ Übergang zwischen gequollenem und kollabiertem Zustand<sup>[41,42]</sup>. Diese optische Mikromanipulationstechnik bietet eine gute Kontrolle über die Temperatur, da ein mikrofokussierter Laser für ein schnelles Aufheizen der Probe an der Wasser/Substrat-Grenzfläche sorgt und die Prozesse so nahezu in Echtzeit verfolgt werden können.

### 6.4.1.3 Einfluss der reduzierten Pfropfdichte auf die Schalteffekte

Sowohl die Quellgrade als auch die Schalteffekte der PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit 100 und 50 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden, sind nahezu identisch. Dies liegt an der vermutlich ähnlichen Pfropfdichte, die beide Membranoberflächen aufweisen (vgl. Diskussion in Abschnitt 6.2.2). Die Schichten, die mit einer Initiator-dichte von 50 % gepfropft wurden, weisen auch ähnliche scheinbare Polymerdichten zwischen 0.48 und 0.55 g/cm<sup>3</sup> auf. Bei den Membranen, die mit 10 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden, ist der Quellgrad höher, z.B. 3.3 nach einer Polymerisationszeit von 180 Minuten. Die PNIPAAm-Ketten sind bei gleichem DG wie Membranen, die mit 100 und 50 % Initiator-dichte gepfropft wurden, länger und zeigen demzufolge eine stärkere Streckung um Ketten-Ketten-Wechselwirkungen zu verringern. Im Vergleich zu den PNIPAAm-Schichten, die mit 100 und 50 % Initiator-dichte gepfropft wurden, liegt die scheinbare Polymerdichte bei Membranen, die mit 10 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden, zwischen 0.32 und 0.35 g/cm<sup>3</sup>. Diese Werte untermauern, dass die Pfropfdichte zwar niedriger ist, sich die PNIPAAm-Ketten aber dennoch im Bürsten-Regime befinden (vgl. Diskussion in Abschnitt 6.4.1.1).

Die Schalteffekte sind tendenziell größer als die der Membranen, die mit höherer Initiator-dichte funktionalisiert wurden (zwischen 4.2 und 4.4). Der Grund dafür wurde in Zusammenhang mit den Schichten, die mit maximaler Initiator-dichte funktionalisiert wurden, in Abschnitt 6.4.1.1 diskutiert. Im Prinzip weisen diese Schichten einen höheren Quellgrad auf, so dass der Unterschied zwischen gequollener und kollabierter Schichtdicke größer ist als für Membranen, die mit höherer Initiator-dichte funktionalisiert wurden (vgl. Abb. 6.9). Die verbesserte Schaltbarkeit der Schichten hat dann auch einen direkten positiven Einfluss auf die Schaltbarkeit der hydrodynamischen Porendurchmesser, die größer ist als für Membranen, die mit 50 und 100 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden.



**Abb. 6.9:** Schematische Darstellung zum Einfluss der Pfropfdichte auf die Schaltbarkeit von PNIPAAm-Schichten mit ähnlichem DG. a) Hohe Initiator-dichte, b) Reduzierte Initiator-dichte.

#### 6.4.2 PET30-Membranen

Die Quellgrade der PNIPAAm-Schichten, die auf die PET30-Membranoberfläche mit maximaler Initiator-dichte gepropft wurden, sind niedriger als für die PET80-g-PNIPAAm-Membranen, zum Beispiel beträgt nach 120 Minuten der Quellgrad 1.8. Aufgrund der noch stärkeren Krümmung der Porenoberfläche, werden die PNIPAAm-Ketten vermutlich nun verstärkt in die laterale Richtung gezwungen, da in der Mitte der Pore weniger Platz ist. Dazu passt die im Vergleich zu den PET80-g-PNIPAAm-Membranen etwas höhere scheinbare Polymerdichte, die für die Proben zwischen 0.55 und 0.66 g/cm<sup>3</sup> aber in einem immer noch moderaten Bereich liegen. Der Einfluss auf die Schalteffekte ist gering, denn die liegen prinzipiell im gleichen Größenbereich wie die der PET80-g-PNIPAAm Membranen und betragen nach 20 und 60 Minuten je 2.5 und nach 120 Minuten 1.8. Trotz der kleinen Porengröße – die PET30-Membranen weisen einen 70 % kleineren mittleren Porendurchmesser auf als die PET80-Membranen – ist es möglich, bei Anpassung des Polymerisationssystems, eine definierte Porenöffnung und –schließung zu erhalten.

#### 6.4.3 Aluminiumoxid-Membranen

Sowohl die Quellgrade als auch die Schalteffekte der AAO-Membranen liegen im Bereich der PET80-g-PNIPAAm-Membranen (vgl. Tab. 6.1). Durch die Funktionalisierung dieser Membranen können diesbezüglich keine neuen Erkenntnisse gewonnen werden. Nach erfolgreicher SI-ATRP kann auch eine definierte Schaltbarkeit der Membranporen mit der Temperatur bestätigt werden. Die Permeabilität der Membranen ist insgesamt höher, da auch die Porosität etwa drei Mal höher ist als die der PET80-Membranen.

**Tab. 6.1:** Vergleich zwischen PNIPAAm-funktionalisierten AAO- und PET80-Membranen hinsichtlich ihres Quellgrades und Schalteffektes.

Membran	Quellgrad	Schalteffekt
AAO-g-PNIPAAm mit DG = 1.63 µg/cm <sup>2</sup>	2.2	2.9
PET80-g-PNIPAAm mit DG = 1.5 µg/cm <sup>2</sup>	2.5	2.2

### 6.5 Charakterisierung der Nanopartikel

Bei der Charakterisierung von Nanopartikeln ist die Frage wichtig, die Ergebnisse welcher Methode dem realen Partikeldurchmesser am nächsten kommen. In dieser Arbeit wurden drei Methoden verwendet: REM, dynamische Lichtstreuung und die analytische Scheibenzentrifuge. Im REM befinden sich die zu untersuchenden Partikel im getrockneten Zustand, d.h. es werden keine Informationen über den Zustand in der Dispersion geliefert. Zudem kann nur ein kleiner repräsentativer Ausschnitt untersucht werden. Wichtig ist, dass im REM Aussagen über die Form der Partikel gemacht werden können. Die Form der Partikel und die Breite der Verteilung sind für die dynamische Lichtstreuung von Bedeutung. Mit dieser Methode lassen sich am besten ideale Systeme, das heißt sphärische Partikel mit einer monodispersen Verteilung untersuchen. Das Ergebnis einer DLS-Analyse liefert den hydrodynamischen Partikeldurchmesser der zu untersuchenden Nanopartikel.

Die in dieser Arbeit verwendeten Silica-NP sind, den REM-Aufnahmen nach zu urteilen, nahezu ideal sphärisch und daher eignen sich diese Partikel auch gut für die DLS-Analyse (vgl. Abb. 5.31). Beide Silica-NP, d.h. sowohl HS-40 als auch TM-50, weisen laut DLS-Analyse eine monomodale Verteilung auf, da der PDI deutlich kleiner als 0.3 ist. Die hydrodynamischen Durchmesser, gewichtet nach Intensität, stimmen mit den Durchmessern, die mit REM bestimmt wurden, überein. In der Anzahlverteilung wird die Größe der Partikel offensichtlich unterschätzt. In der HS-40/TM-50-NP-Mischung dominieren die größeren TM-50-NP; mit der DLS lassen sich die beiden Partikel nicht voneinander unterscheiden (vgl. Abb. 5.32). Dies liegt daran, dass sich die Lichtstreuung proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers verhält, d.h. größere Partikel streuen sehr viel mehr Licht als Kleinere.

In der analytischen Scheibenzentrifuge ist dagegen eine Unterscheidung möglich, sie basiert auf der Sedimentation der NP infolge der Einwirkung einer Zentrifugalkraft (vgl. Abb. 5.33). In der HS-40/TM-50-NP-Mischung können beide Fraktionen aufgelöst werden, allerdings werden die Partikeldurchmesser im Vergleich zu den im REM und DLS bestimmten Werten unterschätzt. Dort scheinen die TM-50-NP nur 26 nm und die HS-40-NP nur 15 nm groß zu sein, wobei ein ähnliches Phänomen auch von Mahl et al. für Gold- und Silber-NP beobachtet wurde<sup>[117]</sup>. Ein Grund für die Abweichungen könnte die kleine Differenz in der Dichte zwischen dem Saccharose/Wasser-Gradienten ( $1.05 \text{ g/cm}^3$ ) und dem Silica ( $2.27 \text{ g/cm}^3$ ) sein, welche eine geringe Triebkraft für die zentrifugalen Beschleunigung bedeutet. Gold-NP zum Beispiel weisen eine größere Dichte auf als Silica-NP, nämlich  $19.3 \text{ g/cm}^3$  und dementsprechend größer ist auch die



Triebkraft. Der systematische Fehler wäre damit für kolloidales Silica größer als für kolloidales Gold.

Um die Filtrationsleistung der Membranen bezüglich ihrer Selektivität beurteilen zu können, eignet sich die analytische Scheibenzentrifuge am besten, da sie zwischen den einzelnen Fraktionen unterscheiden kann, auch wenn die absoluten Partikeldurchmesser unterschätzt werden. Die dynamische Lichtstreuung eignet sich dennoch für eine schnelle Überprüfung der Dispersion vor der Filtration und zur Bestimmung der NP-Konzentration (vgl. Abschnitt 5.6.1.5).

Die Gold-Nanopartikel wurden ebenfalls mit DLS und der analytischen Scheibenzentrifuge analysiert. Dabei stimmen die Werte der analytischen Scheibenzentrifuge mit den Ergebnissen aus der REM-Untersuchung, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. Eppe durchgeführt wurde, überein. Die kleineren PVP-stabilisierten Gold-NP sind im REM 5 nm groß und die citrat-stabilisierten 13 nm<sup>[93]</sup>. Im Vergleich dazu sind die Durchmesser, die mittels DLS bestimmt wurden, größer. Anzahlgewichtet betragen die Partikeldurchmesser der kleinen PVP-stabilisierten Gold-NP 9 nm und der citrat-stabilisierten Gold-NP 18 nm. Die Differenz zu den via REM und analytischer Scheibenzentrifuge bestimmten Durchmessern lässt sich mit der stabilisierenden Ligandenschicht erklären. Beide NP weisen sehr kleine PDI (0.11 bzw. 0.10) auf und können daher als monodispers angesehen werden. Die größeren PVP-stabilisierten Gold-NP weisen einen höheren PDI von 0.29 auf. Dementsprechend groß sind auch die Abweichungen zwischen intensität-, volumen- und anzahlgewichteten Größenverteilungen (vgl. Abb. 5.37 und Tab. 5.6).

Für die Bestimmung einer mittleren Partikelgröße ist es wichtig, dass mehrere Methoden benutzt und die Ergebnisse anschließend verglichen und bewertet werden. Dabei sind vor allem Informationen über die Form der Partikel und der Breite der Verteilung wichtig. Bei monomodalen Verteilungen eignet sich die DLS sehr gut, aber bei Mischungen wie z.B. die HS-40/TM-50-NP-Mischung oder der citrat/PVP-Gold-NP Mischung ist es sinnvoller die analytische Scheibenzentrifuge einzusetzen.

Die Größenanalyse der Proteine wurde mit Hilfe der DLS durchgeführt. Für Lysozym und BSA wurde ein hydrodynamischer Durchmesser von 2.3 bzw. 6.2 nm gemessen (vgl. Abb. 5.41). Saha et al. hatten hydrodynamische Durchmesser von 2.5 nm für Lysozym und 5.5 nm für BSA gemessen<sup>[118]</sup>, also ein um 9 % kleinerer Wert für Lysozym und ein um 13 % größerer Wert für BSA. BSA wurde bei pH 8 und Lysozym bei pH 7 vermessen, wobei BSA aufgrund seines isoelektrischen Punktes bei pH 4.8<sup>[119]</sup> negativ geladen und Lysozym aufgrund seines isoelektrischen Punktes bei pH 11.1<sup>[119]</sup>

positiv geladen ist. Unter diesen Bedingungen sind beide Proteine demnach stabil. Die Temperaturstabilität des BSA wurde durch Erhitzung auf 40 °C für einen Zeitraum von zwei Stunden erfolgreich bestätigt (vgl. Abb. 5.42). Lin et al. konnten mit Hilfe der Raman-Spektroskopie nachweisen, dass BSA bei einem pH-Wert von 8 bis zu einer Temperatur von 42 °C stabil ist. Zwischen 42 und 50 °C kam es zu Konformationsänderungen, die noch durch Abkühlen der Lösung rückgängig gemacht werden konnten. Erst ab 50 °C kam es zu einer irreversiblen Entfaltung der  $\alpha$ -Helices, und ab 60 °C zu einer Aggregation<sup>[120]</sup>. Somit ist gesichert, dass die Bedingungen der BSA-Lösungen richtig gewählt wurden und ihre Stabilität für die Dauer einer Filtration bei 40 °C gewährleistet ist.

Beim Ansetzen der HS-40-NP/BSA-Mischung wurde darauf geachtet, dass sowohl das Protein als auch die Silica-NP stabil sind und möglichst wenig miteinander wechselwirken. Daher wurde für die Phosphatpuffer-Lösung ein pH-Wert von 8 eingestellt, da sowohl die HS-40-NP (vgl. Strömungspotential-Ergebnisse in Abb. 5.34) als auch BSA ausreichend elektrostatisch stabilisiert sein sollten. Die anzahlgewichteten DLS-Ergebnisse zeigen, dass die größeren HS-40-NP das BSA vollständig überdecken, da die Silica-NP deutlich mehr Licht streuen als das Protein. Der mittlere Partikeldurchmesser ist allerdings um 3 nm größer als der mittlere Durchmesser der isoliert gemessenen HS-40-NP. Diese Beobachtung kann als ein Anzeichen für eine schwache Wechselwirkung zwischen den Proteinen und den Silica-NP aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen interpretiert werden. Es kommt aber nicht zu Ausbildung von Agglomeraten, da in diesem Fall der gemessene hydrodynamische Durchmesser noch deutlich hätte größer sein müssen.

### 6.6 Wechselwirkungen zwischen Membran und Nanopartikel

Nach Charakterisierung der Membranen und der Nanopartikel sollten die Adsorptionsexperimente Informationen über die gegenseitige Wechselwirkung liefern. Ziel war es Bedingungen zu finden, die die geringstmögliche Wechselwirkung zwischen Membran und Partikel gewährleisten um jegliches Fouling zu vermeiden. Die TM-50-NP wurden als Repräsentant der Silica-NP ausgewählt und die Systeme dann mit Variation der Temperatur, des pH-Wertes und der Oberflächenfunktionalität untersucht. REM-Aufnahmen wurden zur Auswertung der Experimente verwendet, wobei sich die Membranen im getrockneten Zustand befanden und Informationen über die Probenvergangenheit lieferten.

### 6.6.1 PET80-Basismembranen und PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen

Die Basismembranen zeigen keine signifikante Adsorption von TM-50-NP (vgl. Abb. 5.46) bei pH 10 und beiden Temperaturen (23 und 45 °C). Das Zetapotential der Basismembran beträgt bei diesem pH-Wert -90 mV (vgl. Abb. 5.5) und die TM-50-NP zeigen ein Strömungspotential von -1130 mV. Eine Möglichkeit zur indirekten Bestimmung des Zeta-Potentials der Partikel wäre mit der Strömungspotential-Methode dann möglich, wenn mit Hilfe eines bekannten Standards eine Kalibration durchgeführt werden würde. Das Strömungspotential unterscheidet sich vom Zeta-Potential nur durch einen Faktor, der als eine Gerätekonstante angesehen werden kann. Tantra et al. haben für das Zeta-Potential der TM-50-NP bei pH 10 einen Wert von -50 mV gemessen<sup>[121]</sup>. Sowohl die Partikel als auch die Membran zeigen also eine negative Oberflächenladung, so dass von einer elektrostatischen Abstoßung der beiden ausgegangen werden kann.

Die PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen zeigen bei pH 10 ebenfalls keine signifikante TM-50 Adsorption bei Temperaturen unter- und oberhalb der LCST des PNIPAAm (vgl. Abb. 5.47), da die Oberfläche der funktionalisierten Membran mit -53 mV (vgl. Abb. 5.16) eine stark negative Ladung aufweist. PNIPAAm zeigt generell keine geladenen Funktionalitäten, so dass das beobachtete Zeta-Potential vor allem durch die Adsorption von Hydroxid-Ionen erklärt werden kann<sup>[122,123]</sup>. Bei pH 3 kommt es zu einer starken Adsorption der TM-50-NP auf die Membranoberfläche. Die Membran weist ein leicht positives Zeta-Potential von +12 mV auf und die TM-50-NP zeigen mit abnehmenden pH-Wert eine nahezu lineare Abnahme des Strömungspotentials (vgl. Abb. 5.34), beginnend bei pH 9. Aus der Literatur ist bekannt, dass isolierte und vicinale Silanol-Gruppen, die sich auf der Silica-Oberfläche befinden, sich in ihren  $pK_s$ -Werten unterscheiden (isoliert: 4.9, vicinal: 8.5)<sup>[124]</sup>. Diese Werte liefern eine Erklärung des stetig fallenden Strömungspotentials mit dem pH-Wert durch Protonierung der Silanol-Gruppen. Das bedeutet, dass je höher der Gehalt an Natriumhydroxid in der Dispersion, je größer auch die Dichte der negativen Ladungen auf der Partikeloberfläche ist. Allerdings ist zu beachten, dass ab einem pH-Wert von 10.5 die Silica-NP anfangen sich unter Bildung von Natriumsilicat aufzulösen<sup>[92]</sup>. Die Adsorption der Partikel auf die PET80-*g*-PNIPAAm Oberfläche kann vor allem durch eine Verringerung der Partikel-Partikel-Abstoßung und damit auch durch eine Destabilisierung der gesamten Dispersion erklärt werden.

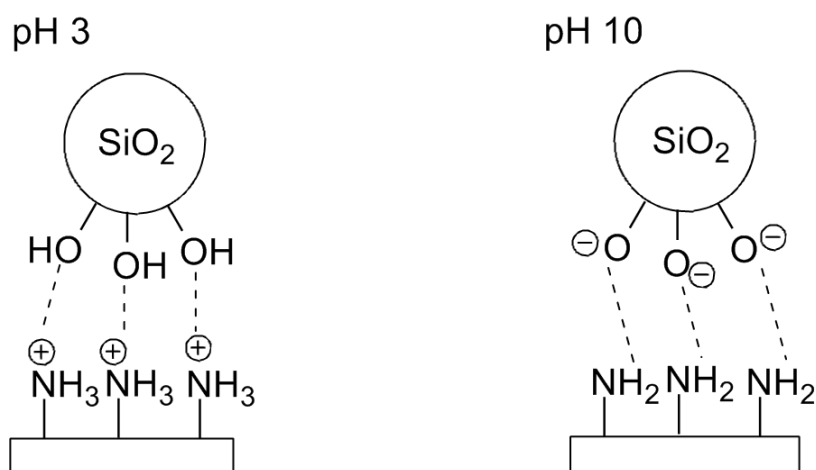
Diese Ergebnisse zeigen, dass pH 10 die beste Bedingung für die Silica-NP Filtration ist, sowohl mit Basismembranen als auch mit PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen. Bei

diesem pH-Wert zeigen sowohl die Partikel als auch die Membranen die negativste Ladung und die elektrostatische Abstoßung sollte ein Fouling der Membranen unterbinden.

### 6.6.2 Membranen nach Primärfunktionalisierungen

Die Experimente mit Membranen, auf deren Oberflächen Amino- bzw. Diethylgruppen eingeführt wurden, sollten als Kontrolle dienen, ob Oberflächenladungen einen signifikanten Einfluss auf die Adsorption haben und diese somit gezielt kontrolliert werden könnte.

Membranen mit Aminogruppen zeigen generell eine stärkere Adsorption von TM-50-NP, wobei sie bei pH 3 die größten Ausmaße zeigt und es zur Bildung von Multilagen kommt (vgl. Abb. 5.48). Bei diesem pH-Wert liegen die Aminogruppen protoniert vor und es kommt zu einer attraktiven Wechselwirkung mit den Silanolgruppen der TM-50-NP (vgl. Abb. 6.10). Die Bildung von Multilagen wird vermutlich auch durch die im Vergleich zu pH 10 stärkeren Partikel-Partikel-Wechselwirkungen begünstigt. Die Silica-NP weisen bei diesem pH-Wert ein Strömungspotential von -400 mV auf und die aminierten Membranen einen Zeta-Potential von +40 mV. Bei pH 10 zeigen die TM-50-NP eine deutlich schwächere Adsorption. Die Triebkraft dafür könnte durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminogruppen und den deprotonierten Silanolgruppen gegeben sein (vgl. Abb. 6.10).



**Abb. 6.10:** Schematische Darstellung zur Wechselwirkung der TM-50 NP mit der „aminierten“ PET-Membranoberfläche bei pH 3 und 10.

Bei Membranen die mit Diethylgruppen bedeckt sind, gibt es kaum Adsorption bei pH 10. Das Zeta-Potential dieser Membranen ähnelt dem der Basismembranen, wobei davon ausgegangen werden kann, dass die Diethylgruppen den Zeta-Potential-Beitrag, der von darunterliegenden Carboxyl- und Hydroxylgruppen stammt, nicht ausreichend abschirmen können (vgl. Abb. 5.5). Bei pH 3 ist dann wieder verstärkte Adsorption zu

erkennen, die vor allem mit der bei diesem pH-Wert instabileren Silica-Dispersion erklärt werden kann (siehe vorherigen Abschnitt).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenfunktionalitäten einen großen Einfluss auf die Adsorption der Silica-Partikel haben, wobei auch der pH-Wert eine Rolle spielt.

### 6.7 Adsorption von BSA und Lysozym an PET30-g-PNIPAAm-Membranen

In der Literatur gibt es einige Beispiele zur Untersuchung der Proteinadsorption auf mit PNIPAAm bedeckte Oberflächen. Burkert et al. untersuchten auf Silicium-Wafer via „grafting-to“ aufgebrachte PNIPAAm-Ketten mit verschiedenen Molmassen<sup>[125]</sup>. Die Adsorption von HSA (Humanes Serum Albumin) wurde dabei mittels Ellipsometrie untersucht. Eine Adsorption wurde nur bei Oberflächen, bei der PNIPAAm mit der kleinsten Molmasse von 28.5 kg/mol gepfropft worden war, festgestellt und betrug weniger als 0.01  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Die Beobachtungen waren unabhängig von der Temperatur, wobei die Autoren mit einem ausreichend vorhandenen Wasserfilm auf der kollabierten PNIPAAm-Schicht argumentierten. Liu et al. untersuchten mittels SI-ATRP aufgebrachte PNIPAAm-Bürsten auf Goldoberflächen mit SPR (Oberflächenplasmonenresonanz)<sup>[126]</sup>. Die Adsorption von verschiedenen Proteinen wie z.B. Lysozym und BSA wurde untersucht, wobei unabhängig von der Temperatur weniger als 300 pg/cm<sup>2</sup> Protein adsorbiert wurde, was nahezu an der Nachweisgrenze der Methode lag. Xue et al. untersuchten die BSA-Adsorption auf mit SI-ATRP aufgebrachte PNIPAAm Schichten auf Silicium-Wafer<sup>[21]</sup>. Bei einer Molmasse von 126 kg/mol wurden bei 23 °C 0.02  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  BSA und bei 37 °C 0.035  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  BSA adsorbiert. Bei kleineren Pfropfdichten wurde ebenso mehr Protein adsorbiert als bei kürzeren PNIPAAm-Ketten. Allgemein lässt sich sagen, dass gepfropfte PNIPAAm-Bürsten eine sehr hohe Resistenz gegenüber einer Proteinadsorption zeigen. Die BSA-Adsorptionsexperimente mit den PET30-g-PNIPAAm-Membranen zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen von Xue et al. eine um den Faktor 4.5 höhere Adsorption bei 23 °C (0.095  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) und eine um den Faktor 6 höhere Adsorption bei 45 °C (0.115  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) (vgl. Abb. 5.49). Da die DG-Werte für die verwendeten Membranen bei 0.31  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  liegen (nach 20 Minuten SI-ATRP) sollten die Poren für die Proteine noch zugänglich gewesen sein (vgl. hydrodynamischen Schichtdicken für diesen DG-Bereich in Abbildung Abb. 5.23). Die höheren Mengen können durch die Messmethode erklärt werden, denn die eluierte Proteinmenge wurde mittels TOC bestimmt. Der Fehlerbereich dürfte bei dieser Methode größer sein als bei in der Literatur häufig verwendeten oberflächensensitiven Methoden wie Ellipsometrie oder SPR. Nicht

abgewaschenes bzw. überschüssiges Protein vor der Elution trägt dann zur scheinbar adsorbierten Menge bei. Die adsorbierte Menge an Lysozym auf den PET30-g-PNIPAAm-Membranen ist im Vergleich zu BSA bei beiden Temperaturen nur halb so groß. Insgesamt kann durchaus geschlussfolgert werden, dass auch in dieser Arbeit, die von den Membranoberflächen gepropften PNIPAAm-Bürsten eine hohe Resistenz gegenüber Proteinadsorption zeigen, so dass Fouling während der Proteinfiltration eine untergeordnete Rolle spielen sollte.

### 6.8 Temperaturschaltbare Filtrationen von Nanopartikeln und Proteinen

#### 6.8.1 Silica-NP

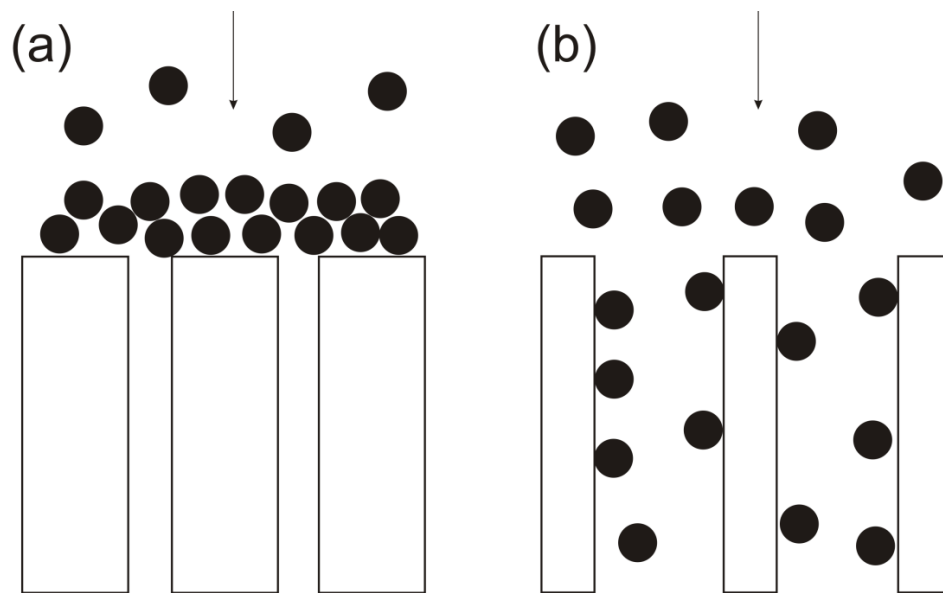
##### 6.8.1.1 Filtrationen mit Basismembranen

Die TM-50-NP-Ultrafiltration durch PET80-Basismembranen zeigt relativ hohe Flussabfälle von 57 % bei 23 °C und 63 % bei 45 °C mit mittelhohen Rückhalten von 55 und 34 % (vgl. Abb. 5.51 und Tab. 5.7). Da die TM-50-NP einen hydrodynamischen Durchmesser von 35 nm und die PET80-Basismembranen einen mittleren Porendurchmesser von 111 nm aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Partikel relativ einfach in die Poren gelangen können und dort dann internes Fouling verursachen, indem sie sich an den Poreneingängen bzw. an den Porenwänden ablagern. Dies behindert dann die nachfolgenden Partikel bei der Permeation durch die Membran, d.h. der Rückhalt würde mit zunehmender Filtrationszeit größer werden. Das Gegenteil ist bei Filtration durch PET30-Basismembranen der Fall. Die Flussabfälle sind nur 18 % bei 23 °C und 17 % bei 45 °C aber die Rückhalte sind mit 93 bzw. 98 % sehr hoch. Die Partikel können aufgrund des kleineren mittleren Porendurchmessers der PET30-Membranen von 35 nm nicht in die Poren eindringen, denn sie sind in der Größenordnung des Partikeldurchmessers. Dieser Größenausschluss führt dazu, dass die Konzentration an Partikeln an der Oberfläche sehr stark ansteigt und die Dispersion dort durch starke Partikel-Partikel-Wechselwirkungen destabilisiert wird. Die Folge ist, dass ein Filterkuchen gebildet wird. Mit fortschreitender Filtrationszeit wird dieser dicker werden und der Flussabfall zunehmen.

Bei Filtration der HS-40-NP, mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 21 nm, beträgt der Flussabfall bei der PET80-Basismembran 40 % und bei der PET30-Basismembran 35 %, wobei die Rückhalte mit 0 bzw. 22 % sehr klein sind. Die kleineren Partikel passieren die Membranen ohne Probleme. Aufgrund ihrer kleineren Größe blockieren sie das Poreninnere nicht so effektiv wie die TM-50-NP.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse kann zwischen zwei Fällen unterschieden werden (vgl. Abb. 6.11):

- 1) Die Partikel gelangen nicht in die Poren, da ihr Durchmesser gleich oder größer als der Porendurchmesser ist. Dies führt zu Größenausschluss und zur Bildung eines Filterkuchens. Die Flussabfälle sind eher gering, nehmen aber mit der Zeit langsam zu (vgl. Abb. 6.11a).
- 2) Die Partikel können in die Poren gelangen, da ihr Durchmesser kleiner als der Porendurchmesser ist. Dies führt zu relativ hohen Flussabfällen durch internes Fouling (vgl. Abb. 6.11b).



**Abb. 6.11:** a) Poren sind kleiner oder im Bereich der Partikeldurchmesser, es kommt zur Bildung eines Filterkuchens; b) Poren sind größer als der Partikeldurchmesser, es kommt vermehrt zu internem Fouling.

Beide Fälle sind typische Mechanismen für den Rückhalt von Partikeln, die in der Literatur für Mikro- und Ultrafiltrationsprozesse ausführlich untersucht wurden<sup>[127]</sup>.

Es wurde versucht die kritischen Flüsse für die HS-40-, TM-50-NP und eine HS-40/TM-50-NP-Mischung zu bestimmen (vgl. Abschnitt 5.8.1.1). Das Konzept des kritischen Flusses von Field et al. wurde 1995 für Mikrofiltrationsmembranen eingeführt<sup>[47]</sup> und über die Jahre präzisiert und weiterentwickelt<sup>[46]</sup>. Die Bestimmung des kritischen Flusses war allerdings nicht sehr genau, vor allem weil die Definition, bei welchem Ausmaß der Abweichung des Filtrationsflusses vom Wasserfluss die kritische Flussgrenze erreicht ist, oft unklar ist. In der Literatur ist eine Unterscheidung zwischen einer „starken“ und einer „schwachen“ Form der Abweichung vom Wasserfluss bekannt<sup>[46,47]</sup>. So können nur Bereiche, z.B. von 50 – 75 L/m<sup>2</sup> h, für die Filtration von TM-50-NP durch PET80-Basismembranen angegeben werden. Für die PET30-

Membranen kann sogar nur ein kritischer Flussbereich für TM-50- und HS-40-NP zusammen angegeben werden. Gerade bei der Filtration von TM-50-NP durch PET80-Basismembranen ist es schwierig, die Experimente unterhalb des kritischen Flusses durchzuführen, da auch sehr kleine Flüsse bei kleinen transmembranen Drücken von 50 mbar oberhalb der kritischen Flussgrenze liegen. Die Filtrationen von HS-40-NP durch PET80-Basismembranen weisen dagegen einen höheren kritischen Flussbereich von 110 – 190 L/m<sup>2</sup> h auf, was vor allem an dem im Vergleich zu den größeren TM-50-NP größeren Diffusionskoeffizienten liegt, der einen schnelleren Rücktransport von der Membrangrenzschicht in den Bulk gewährleistet.

Offensichtlich dominieren die größeren TM-50-NP die Ultrafiltration der HS-40/TM-50-NP-Mischung. Die Flussprofil-Kurven der Mischungsfiltrationen ähneln sehr stark denen der TM-50-NP-Filtrationen (vgl. Abb. 5.51 und Abb. 5.52). Der Flussabfall ist 47 % für die PET80-Basismembran und 19 % für die PET30-Basismembran. Diese These wird auch durch die Ergebnisse der kritischen Flüsse gestützt, bei denen ebenfalls die größeren TM-50-NP über die HS-40-NP dominieren (vgl. Abschnitt 5.8.1.1). Die kritischen Flüsse der HS-40/TM-50-NP-Mischung sind denen der TM-50-NP sehr ähnlich. Die Partikelgrößenverteilung in Abb. 5.53 zeigt einen sehr hohen NP-Rückhalt von 62 %, wobei nur die HS-40-NP im Permeat gefunden werden können und sich die größeren TM-50-NP und auch die HS-40-NP im Retentat anreichern. Dieses Ergebnis konnte erwartet werden, da die größeren TM-50-NP in der Membrangrenzfläche die kleineren HS-40-NP bei der Permeation behindern. Dies liegt auch am größeren Diffusionskoeffizienten der TM-50-NP im Vergleich zu den HS-40-NP, so dass die Rückdiffusion der größeren NP von der Grenzfläche in den Bulk langsamer ist als für die kleineren NP. Trotzdem ist es möglich, eine erfolgreiche Fraktionierung einer Nanopartikelmischung an einer Kernspurmembran zu demonstrieren.

### 6.8.1.2 PET80-g-PNIPAAm-Membranen (maximale Initiator-dichte)

#### *TM-50-Nanopartikel*

Bei der Ultrafiltration von TM-50-NP kann bei 23 °C eine Tendenz zu höheren Flussabfällen mit größeren Poren festgestellt werden (vgl. Abschnitt 5.8.1.2). Das liegt daran, dass PET80-g-PNIPAAm mit größeren Poren, d.h. mit niedrigerem DG, einen größeren Fluss zeigen, was mit einer größeren Konzentrationspolarisation verbunden ist. Dies führt dann zu einer höheren Nanopartikel-Konzentration an der Membranoberfläche und damit auch zu einer höheren Tendenz zur Verengung und Blockierung der Poren. Membran M-3 zeigt bei 23 °C keinen Flussabfall, da der initiale



## Diskussion

Fluss sehr klein und damit auch die Konzentrationspolarisation klein ist. Zudem sind die TM-50-NP nicht in der Lage in die Poren einzudringen, da sie größer sind als der berechnete hydrodynamische Porendurchmesser von 27 nm. Für diese Membran wurde ein relativer Fluss von größer als eins gemessen (vgl. Abb. 5.54). Dies liegt an einem größeren systematischen experimentellen Fehler für Proben, die einen kleinen Fluss aufweisen. Der absolute Fehler ist im Bereich eines Permeatropfens (ca. 0.04 mg) in Relation zur Gesamtmasse an Permeat, welches innerhalb von 5 Minuten gesammelt wurde (0.7 bis 0.85 mg). Der Fehler beim Messen des relativen Flusses ist daher hoch und beträgt mindestens 0.05 Einheiten. Der gleiche Effekt ist auch bei der Filtration der HS-40-NP durch eine Membran mit hohem DG zu sehen (vgl. Abb. 5.56). Bei nahezu gleichem initialen Fluss ist der Flussabfall für M-3 bei 45 °C 56 % höher als bei der 23 °C-Filtration. Er wird hier nicht durch verstärkte Konzentrationspolarisation verursacht, sondern dadurch dass die Poren bei dieser Temperatur geöffnet sind und die Partikel in die Poren eindringen können und vermehrt zu internem Fouling bzw. zu einer Blockierung der Poren beitragen.

Die TM-50 Rückhalte in Abb. 5.55 unterstreichen die getroffenen Aussagen zur Porenblockierung, die von den Flussprofilen abgeleitet wurden. Alle funktionalisierten Membranen zeigen einen Rückhalt von größer als 90 % bei 23 °C, bei 45 °C ist der Rückhalt etwas geringer. Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.58 bestätigen diesen Mechanismus, denn sie zeigen die Proben M-1 nach Filtration bei 23 und 45 °C. Die Partikel, die sowohl Poreneingänge verstopfen als auch die Poren weiter im Inneren blockieren und somit die hohen Rückhalte erklären, sind deutlich zu erkennen, wobei die Effekte bei der Filtration nach 45 °C noch signifikanter sind, da sich die PNIPAAm-Ketten während der Filtration im kollabierten Zustand befanden. Die Ergebnisse zeigen eine Diskrepanz: Es konnte nicht erwartet werden, dass der Rückhalt von Probe M-1 so hoch ist, obwohl der Porendurchmesser mit 104 nm bei 23 °C dem Porendurchmesser der Basismembran mit 111 nm sehr ähnlich war. Der Rückhalt der Basismembran war sehr viel kleiner. Die Diskussion dazu wird im nächsten Abschnitt geführt.

### *HS-40-Nanopartikel*

Innerhalb der Probenreihe M-4 bis M-6 steigt die PNIPAAm-Schichtdicke innerhalb der Poren bei 23 °C und damit auch der Rückhalt (vgl. Abb. 5.57). Diese Beobachtung kann gut mit einem Größenausschluss-Mechanismus der Membranen in Verbindung gebracht werden. Der niedrigere Rückhalt bei kleinerem DG wird von einem größeren Flussabfall begleitet (vgl. Abb. 5.56). Dies wird wiederum von einer höheren

## Diskussion

Wahrscheinlichkeit für die Akkumulation und Ablagerung von Nanopartikeln in den Poren begleitet. Die REM-Aufnahmen von Membran M-4 in Abb. 5.59 bestätigen dies qualitativ, da auch hier die Porenblockierung durch HS-40-NP deutlich wird.

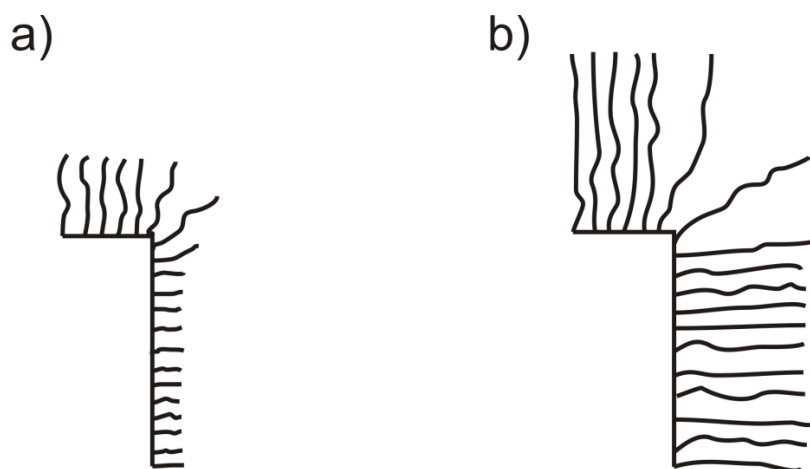
Die 45 °C-Filtrationen zeigen jeweils einen kleineren Rückhalt, als die 23 °C-Filtrationen. Eine Diskrepanz ergibt sich bei Vergleich des Rückhaltes von Membran M-6 bei 23 °C und der PET30-Basismembran bei 23 °C: Der Rückhalt der PET30-Basismembran ist sehr viel kleiner, obwohl sich die Porengrößen nicht so deutlich unterscheiden (35 nm Basismembran und 23 nm M-6). Eine analoge Diskrepanz wurde im vorherigen Abschnitt für Membran M-1 und eine PET80-Basismembran beobachtet. Diese Beobachtungen können vermutlich mit Ungenauigkeit im Hagen-Poiseuille-Modell erklärt werden, mit dem die hydrodynamischen Porendurchmesser der funktionalisierten Membranen berechnet werden (vgl. Gleichung (17)). Im Modell wird davon ausgegangen, dass die PNIPAAm-Schichten in den Poren nicht permeabel für konvektiven Wasserfluss sind. Sollte aber der Fluss durch die Schicht zur Permeabilität beitragen, dann würde das Modell die hydrodynamische Schichtdicke unterschätzen. Die realen PNIPAAm-Schichtdicken wären dann höher als die berechneten, und damit die hydrodynamischen Porendurchmesser kleiner. Eine genauere Untersuchung ist kompliziert und aufwendig und geht über das eigentliche Ziel dieser Arbeit hinaus. Solche Informationen sind aber durch Messung von Strömungsströmen an Hydrogelschichten zugänglich. Duval et al. untersuchten so u.a. den Flüssigkeitsfluss durch thermoresponsive Poly(*N*-Isopropylacrylamid)-*co-N*-(1-phenylethyl)acrylamid-Hydrogelschichten, die auf Teflon-Substraten aufgebracht wurden<sup>[128]</sup>. Prinzipiell wurden dann theoretische Modelle an die gemessenen Daten angepasst. Trotz der Ungenauigkeiten können die Porengrößenbereiche und auch ihre temperaturabhängigen Änderungen sehr gut identifiziert werden und so hilft das Hagen-Poiseuille-Modell die Ultrafiltrationsprozesse von PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen besser zu verstehen.

## Fazit

Insgesamt lassen sich auch für die funktionalisierten Membranen, die Mechanismen des Partikelrückhalts, die für die Basismembranen hergeleitet wurden, bestätigen (vgl. Abschnitt 6.8.1.1). Für den Mechanismus ist in erster Linie das Verhältnis zwischen hydrodynamischen Porendurchmesser und Partikeldurchmesser maßgebend, weitere Faktoren wie der initiale Fluss bestimmen das Ausmaß der Konzentrationspolarisation und die Geschwindigkeit und das Ausmaß des Flussabfalls.

*Fraktionierungsexperiment*

Die erfolgreiche Fraktionierung durch die Membran mit dem niedrigsten DG konnte aufgrund der Rückhalte für TM-50- und HS-40-NP in den Ultrafiltrationsexperimenten der monomodalen Dispersionen erwartet werden. Das größen-selektive Verhalten dieser Membran kann mit einer nicht-idealen Funktionalisierung der Membran erklärt werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist in den ersten 20 Minuten der SI-ATRP größer, nimmt aber danach durch Effekte des Halogenaustauschs ab (vgl. Abschnitt 5.3.1.1 und Diskussion in Abschnitt 6.2.1). Dazu kommt, dass die tatsächliche Startzeit für die SI-ATRP nicht an jedem Ort der Membranprobe gleich ist. Die ATRP-Lösung ist erst in Kontakt mit der Membranoberfläche, bevor sie durch Konvektion in die Poren gesaugt wird, d.h. zu Beginn der Polymerisation sind die PNIPAAm-Ketten am Poreneingang länger als innerhalb der Poren (vgl. Abb. 6.12a). Eine solche Struktur stellt dann ein größeres Hindernis für die Nanopartikel dar, als für die Wassermoleküle die bei der Permeabilitätsmessung gemessen werden. Der mit Hilfe des Hagen-Poiseuille-Gesetzes berechnete hydrodynamische Porendurchmesser der gesamten Porenlänge wäre dann zu groß im Vergleich zum effektiven Porendurchmesser am Poreneingang. Diese Theorie wird auch durch die Rückhalte der HS-40-NP gestützt. Die PET80-Basismembran mit einem mittleren Porendurchmesser von 111 nm zeigt keinen HS-40-Rückhalt, aber eine funktionalisierte Membran mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 100 nm zeigt bereits einen Rückhalt von 36 %. Für längere Polymerisationszeiten bleiben die absoluten Kettenlängendifferenzen konstant, aber die relativen Differenzen werden kleiner, so dass dann die Kettenlängen auf der gesamten Porenoberfläche ungefähr gleich sind (vgl. Abb. 6.12b)).



**Abb. 6.12:** Vorgeschlagene PNIPAAm-Kettenlängenverteilung am Eingang einer Membranpore bei 23 °C bei a) einer kurzen SI-ATRP-Zeit und b) einer langen SI-ATRP-Zeit.

## 6.8.1.3 Einfluss der Pfropfdichte

Die Membranen, die mit 10 % Initiator dichte funktionalisiert wurden, zeigen Abweichungen von den Zusammenhängen, die für PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator dichte beobachtet wurden. So ist der Flussabfall bei HS-40-NP-Filtrationen bei 23 °C, wenn kleinere Porendurchmesser vorliegen, größer als bei 45 °C. Vor allem bei Membranen, die mit 10 % Initiator dichte funktionalisiert wurden, wird dies deutlich. Membran M\_10%\_2 zeigt bei 23 °C einen relativ kleinen Porendurchmesser von 39 nm, der Flussabfall beträgt 66 % und der Rückhalt 99 %. Die analoge Membran zeigt bei 45 °C nur einen Flussabfall von 33 % bei einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 88 nm. Der hohe Flussabfall könnte auf eine höhere Tendenz der Membranen mit kleinerer Pfropfdichte zu erhöhter Adsorption der Nanopartikel hinweisen. Generell wird in der Literatur beobachtet, dass Kolloide wie z.B. Proteine auf Oberflächen mit kleinerer Pfropfdichte verstärkt adsorbieren (vgl. Abschnitt 6.7). Dies würde zu einer schnellen Verengung und Verstopfung der Poren mit Nanopartikeln führen. Um dies experimentell nachzuweisen, könnten Adsorptionsexperimente auch mit reduzierten Pfropfdichten durchgeführt werden. Für Membran M\_10%\_1, welche einen relativ großen hydrodynamischen Porendurchmesser von 80 nm aufweist, wurde unerwartet ein sehr hoher Rückhalt von 95 % gemessen. Für diese Diskrepanz kann es, neben erhöhter Adsorption, zwei weitere Gründe geben: Zum einen die Ungenauigkeiten des Hagen-Poiseuille-Modells, wie sie in Abschnitt 6.8.1.2 diskutiert wurden. Gibt es einen konvektiven Wasserfluss durch die Polymerschicht bei hoher Pfropfdichte, so wird dieser bei den Schichten mit reduzierter Pfropfdichte noch höher sein und damit auch die Ungenauigkeiten der Berechnungen zunehmen. Die realen hydrodynamischen Porendurchmesser wären dann kleiner als die berechneten. Zum anderen kann die Idee einer nicht-idealen Polymerisation, gerade zu Beginn der SI-ATRP, weitergeführt werden (siehe Abschnitt 6.8.1.2). Membran M\_10%\_1 wurde für 60 Minuten funktionalisiert, d.h. innerhalb einer noch frühen Phase der ATRP. Da der Quellgrad für die Schichten, die mit 10 % Initiator dichte funktionalisiert wurden, höher ist als für Schichten mit maximaler Initiator dichte, wäre die Behinderung der Nanopartikel am Eingang der Poren noch größer gewesen. Membran M-10%\_1 zeigt aber eine sehr gute Schaltbarkeit des HS-40-NP-Rückhalts, der von 95 % auf 23 % reduziert werden kann. Diese Beobachtung kann durch den höheren Schalteffekt der gepfropften PNIPAAm-Ketten erklärt werden. Die Frage, warum der Rückhalt für Membran M\_10%\_2 bei 45 °C trotz eines hydrodynamischen Porendurchmessers von 100 nm mit 70 % so hoch ist, kann nicht abschließend erklärt werden.

## Diskussion

Auch die Membranen, die mit einer Initiator-dichte von 50 % funktionalisiert wurden, zeigen leichte Abweichungen von den Ergebnissen mit maximaler Initiator-dichte, deren Pflropfdichte gemäß der Diskussion in Abschnitt 6.2.2 zumindest ähnlich gewesen sein sollte. Der Rückhalt der HS-40-NP von 86 % für Membran M\_50%\_2, welche einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 68 nm aufweist, passt zumindest qualitativ zu den Ergebnissen, die mit PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte durchgeführt wurden. Eine größere Abweichung ist für Membran M\_50%\_1 zu beobachten, die einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 96 nm aufweist und einen HS-40-NP-Rückhalt von nur 5 % zeigt. Eine Membran, die mit maximaler Initiator-dichte funktionalisiert wurde, zeigt mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 100 nm einen höheren Rückhalt von 36 %. Der Fehler der HS-40-NP-Konzentrationsbestimmung ist allerdings hoch, da sie mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung in einem niedrigen Konzentrationsbereich durchgeführt wurde (siehe Fehlerbalken in Abb. 5.64).

### 6.8.1.4 AAO-Membranen

Auch die AAO-Membranen zeigen eine gute Schaltbarkeit des Partikelrückhaltes mit der Temperatur. Bei einer Membran mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 82 nm beträgt der HS-40-NP-Rückhalt 63 %. Bei der Filtration bei 45 °C mit einer analogen Membran kann kein Rückhalt mehr festgestellt werden (vgl. Tab. 5.11). Die Flussabfälle der AAO-g-PNIPAAm-Membranen sind sehr viel höher als die der AAO-Basismembran (bis zu 65 % für die funktionalisierten Membranen und nur 2 % für die Basismembran). Da die Filtrationen bei pH 8 durchgeführt wurden, ist es möglich dass die vicinalen Silanol-Gruppen ( $pK_s = 8.4$ )<sup>[124]</sup> schon partiell protoniert werden und so einerseits eine Destabilisierung der Dispersion stattfindet und andererseits im Vergleich zur Basismembran stärkere attraktive Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der PNIPAAm-Schicht in Form von Wasserstoffbrückenbindungen vorherrschen. An der Membranoberfläche kommt es dann verstärkt zur Adsorption aufgrund der dort sehr hohen lokalen Partikelkonzentrationen.

### 6.8.2 Filtration von Gold-NP

#### 6.8.2.1 PET80-Basismembranen und PET80-g-PNIPAAm-Membranen

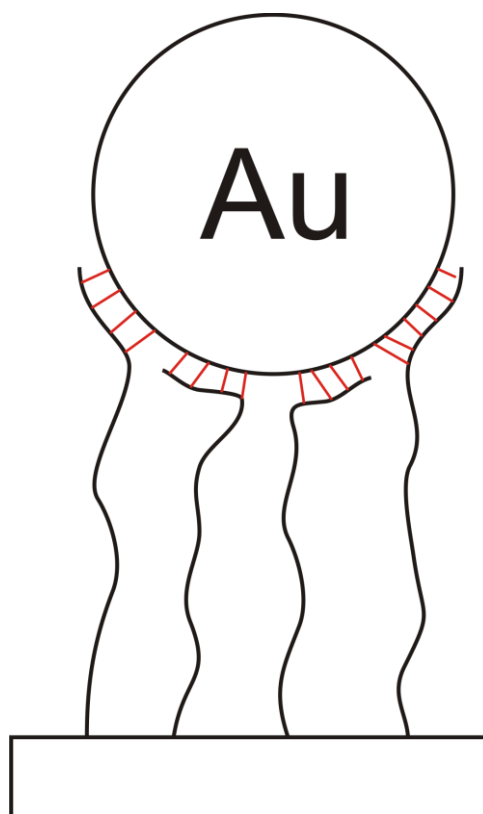
Bei Filtration durch die PET80-Basismembran sind die Flussabfälle der 9 nm PVP-stabilisierten und der 18 nm citrat-stabilisierten Gold-NP mit 20 bzw. 14 % klein, wobei

## Diskussion

die Rückhalte mit 6 bzw. 27 % ebenfalls klein sind. Den größten Flussabfall und den höchsten Rückhalt von 100 % zeigen die PVP-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 36 nm. Diese Ergebnisse lassen ein starkes internes Fouling durch die größten Partikel vermuten, nicht aber durch die beiden kleineren.

Die 9 nm großen PVP-stabilisierten Gold-NP zeigen bei Filtration durch die PET80-g-PNIPAAm-Membranen sowohl bei 23 als auch bei 45 °C sehr geringe Flussabfälle zwischen 6 und 10 %, die von kleinen Rückhalten begleitet werden (vgl. Tab. 5.13). Der höchste Rückhalt wird für eine Membran mit einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 25 nm beobachtet und beträgt 32 % (vgl. Abb. 5.65). Diese Partikel werden demnach sehr gut durch die Membran transportiert. Im Vergleich zu den Silica-Filtrationen, z.B. den HS-40-NP-Filtrationen, gibt es keine Anzeichen von internem Fouling, das erwartet werden könnte, da die Partikel in den meisten Fällen kleiner als die Porendurchmesser sind. Auch bei der Filtration durch die Basismembran ist der Flussabfall mit 20 % klein. Die 9 nm PVP-stabilisierten Gold-NP sind einerseits kleiner als die HS-40-NP und auch die Partikelkonzentration ist mit 30 mg/L im Vergleich zu 500 mg/L bei den Silica-Filtrationen kleiner. Andererseits ist die Art der Stabilisierung eine andere, denn die Gold-NP sind sterisch mittels PVP stabilisiert, was effektiver ist als eine Ladungsstabilisierung. Unter dem Strich kommt es so offensichtlich kaum zu Ablagerungen auf der Membranoberfläche, die einen Flussabfall hätten verursachen können.

Die citrat-stabilisierten Gold-NP zeigen bei der Filtration durch die PET80-g-PNIPAAm-Membranen ebenfalls kleine Flussabfälle, werden dafür aber nahezu vollständig zurückgehalten (vgl. Abb. 5.65). Diese Beobachtung ist dabei unabhängig vom hydrodynamischen Porendurchmesser und von der Temperatur. Ursache dafür könnte die Adsorption der citrat-stabilisierten Gold-NP sein, die durch Komplexierung der Gold-NP durch die Acrylamid-Funktionen der PNIPAAm-Ketten erfolgt (vgl. Abb. 6.13). Die Citrat-Ionen können so von der Goldoberfläche verdrängt werden, was gleichzeitig einen Entropiegewinn zur Folge hätte. Auch im kollabierten Zustand weist die PNIPAAm-Schicht noch zur Oberfläche exponierte Acrylamid-Funktionen auf, die diesen Effekt hervorrufen können. Zum Vergleich zeigt eine PET80-Basismembran nur einen Rückhalt von 27 %, so dass das aufgepfropfte PNIPAAm für diesen Effekt verantwortlich sein muss.



**Abb. 6.13:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Adsorption der citrat-stabilisierten Gold-NP durch die Acrylamid-Funktion der PNIPAAm-Ketten. Die Größenordnungen bei dieser Skizze entsprechen nicht der Realität und dienen nur der Verdeutlichung.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Art der Stabilisierung der Partikel einen großen Einfluss auf die Filtrationsergebnisse hat. Insbesondere die Wechselwirkung der die Partikel stabilisierenden Schicht mit dem Funktionalpolymer auf der Membranoberfläche ist hier wichtig. Die unterschiedlichen Größen der PVP-stabilisierten und citrat-stabilisierten Gold-NP (9 vs. 18 nm Durchmesser) sollten in diesem Zusammenhang keinen Einfluss haben.

Die Filtration des Gemisches aus 9 nm PVP-stabilisierten und 18 nm citrat-stabilisierten Gold-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit verschiedenen Funktionalisierungsgraden zeigt, dass eine Trennung der beiden Fraktionen möglich ist. Das beste Ergebnis bei 23 °C wird dabei von Membran M-4\_G erzielt, welche einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 16 nm aufweist und eine Selektivität von 7 erzielt (vgl. Abb. 5.66 und Abb. 5.67 sowie Tab. 5.15). Es werden kaum noch 18 nm Gold-NP durch die Membran gelassen und eine kleine Fraktion der 9 nm Gold-NP kann die Membran passieren. Zunächst ist es aber nicht zu erwarten gewesen, dass die citrat-stabilisierten Gold-NP die PET80-g-PNIPAAm-Membranen überhaupt passieren können, da die Vorexperimente mit dem monomodalen System einen vollständigen Rückhalt zeigten. Denkbar ist, dass in der Dispersion der 9 nm PVP-stabilisierten Gold-

NP noch freies PVP vorhanden ist, welches dann die citrat-stabilisierten Gold-NP in der Mischung „maskiert“. Das PVP enthält ebenso eine Acrylamid-Funktion wie die PNIPAAm-Ketten, so dass hier eine teilweise Übertragung der PVP-Ketten auf die citrat-stabilisierten Gold-NP möglich scheint. Bei 45 °C hätte aufgrund der größeren hydrodynamischen Porendurchmesser der PET80-g-PNIPAAm-Membranen erwartet werden können, dass keine Fraktionierung der Partikel mehr erfolgt. Allerdings wird das Gegenteil beobachtet, so dass die Selektivität der Membran M-4\_G sogar bei 12 liegt. Dies steht im Zusammenhang mit den höheren Flussabfällen die bei den 45 °C Filtrationen beobachtet werden. Möglicherweise kommt es bei dieser erhöhten Temperatur zu einer verstärkten Adsorption der Partikel auf der Oberfläche und den Porenwänden, so dass im Endeffekt wieder eine Fraktionierung der Partikel erreicht wird.

### 6.8.2.2 AAO-Membranen

Die Filtration der citrat-stabilisierten Gold-NP durch AAO-g-PNIPAAm-Membranen zeigt ähnliche Ergebnisse wie die PET-Membranen. Trotz kleinem DG kommt es zu einem nahezu vollständigen Rückhalt der Partikel. Die Basismembranen zeigen dagegen einen Rückhalt von 40% bei 23 °C und 28 % bei 45 °C (vgl. Abb. 5.68). Die Filtration mit der Basismembran bei 45 °C zeigt eine um 56 % geringere Adsorption von Gold als die 23 °C Filtration. Die Adsorption findet aufgrund von Konzentrationspolarisation statt, da die Membranen hohe Flüsse von 515 L/m<sup>2</sup> h (23 °C) bzw. 688 L/m<sup>2</sup> h (45 °C) aufweisen. Bei 45 °C wird weniger Gold adsorbiert, da die Partikel bei dieser Temperatur mit einer höheren Diffusionsgeschwindigkeit aus der Membrangrenzschicht zurück in den Bulk diffundieren können. Dieser Effekt ist bei den funktionalisierten Membranen zu vernachlässigen, da dort die Komplexbildung der Gold-NP durch die PNIPAAm-Bürsten dominiert. Die adsorbierten Goldmengen sind hier bei beiden Temperaturen ähnlich.

Die Auswertung der REM-Aufnahmen nach der Filtration bei 23 °C weist eine unregelmäßigere Verteilung der Partikel in den Poren auf, das heißt die Poren sind nur teilweise mit Partikeln gefüllt. Nach der Filtration bei 45 °C ist die Verteilung gleichmäßiger, d.h. jede Pore ist mit Partikeln gefüllt (vgl. Abb. 5.69). Die Unterschiede erklären sich mit der breiteren Porengrößenverteilung der AAO-Membranen (vgl. Abb. 5.3). In den kleineren Poren ist der Partikelfluss kleiner als in den größeren, d.h. dass dort die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption von Partikeln ebenfalls kleiner ist.



### 6.8.3 Filtration von Proteinen

#### 6.8.3.1 BSA-Filtrationen

Sowohl PET80- als auch PET30-Basismembranen zeigen intensives internes BSA-Fouling, was sich an hohen Flussabfällen bemerkbar macht (vgl. Tab. 5.18). Der Rückhalt der PET80-Basismembranen beträgt entsprechend der größeren Poren 7 % und der der PET30-Membranen 92 %.

Die Flussabfälle der Membranen, die mit maximaler und 50 % Initiator-dichte funktionalisiert wurden, sind im Vergleich zu den Basismembranen sehr viel kleiner. Bei einer Membran, die mit maximaler Initiator-dichte gepfropft wurde, und einen hydrodynamischen Porendurchmesser von 80 nm aufweist, beträgt der Flussabfall nur 10 %. Die PET80-Basismembran zeigt bei einem mittleren Porendurchmesser von 111 nm einen Flussabfall von 59 %. Die PNIPAAm-Schicht auf der Membranoberfläche führt offensichtlich zu einer zusätzlichen Fouling-Resistenz der Membran, die in der Literatur mehrfach bestätigt wurde und auch durch die Ergebnisse von Adsorptionsexperimenten in dieser Arbeit gestützt wird (siehe Diskussion in 6.7). Auch die Flussabfälle der anderen Membranen erreichen nicht den Wert der Basismembran, unabhängig von der Temperatur und vom Porendurchmesser. Die Rückhalte aller Membranen sind sehr niedrig, der höchste Wert wird mit 23 % für eine Membran mit 22 nm hydrodynamischem Porendurchmesser erreicht, die mit einer Initiator-dichte von 50 % funktionalisiert wurde. Diese Beobachtung konnte erwartet werden, da das BSA einen kleinen hydrodynamischen Durchmesser von 6 nm aufweist. Zudem weisen die funktionalisierten Membranen eine Temperaturschaltbarkeit des BSA-Rückhaltes auf, denn der Rückhalt der letztgenannten Membran kann mit einer analogen Probe auf 14 % reduziert werden.

Die PET80-g-PNIPAAm-Membranen, die mit einer Initiator-dichte von 10 % funktionalisiert wurden, zeigen für Proben mit dem höchsten DG Flussabfälle, die größer als die der PET80-Basismembran sind. Dieses Verhalten kann, bedingt durch die kleinere Pfropfdichte, durch verstärkte Adsorption auf der Membranoberfläche erklärt werden, wie es schon für die HS-40-NP-Filtration für analoge Membranen beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 6.8.1.3). Dieser Effekt tritt verstärkt bei den Membranen mit kleineren hydrodynamischen Durchmessern auf, da dort die Wahrscheinlichkeit einer Verengung der Poren größer ist. Die Membran mit dem höchsten DG und einem hydrodynamischen Porendurchmesser von 26 nm zeigt auch den höchsten Rückhalt von 31 %, der für eine analoge Probe auf 13 % geschaltet werden kann. Dabei ist die Änderung des Rückhaltes mit der Temperatur größer als für

PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit höherer Pfpfddichte. Der berechnete Porendurchmesser ist wie schon bei Membran M-4\_BSA bei 23 °C kleiner als der mittlere Porendurchmesser der PET30-Basismembran, der Rückhalt ist hier allerdings viel kleiner. Auch diese Beobachtung kann durch eine höhere Fouling-Resistenz im Vergleich zu einer unfunktionalisierten Basismembran erklärt werden.

### 6.8.3.2 Lysozym-Filtration durch PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen

In einem System mit kleineren Poren, den PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen, kann der Rückhalt von Lysozym erfolgreich mit der Temperatur geschaltet werden. Die Basismembran zeigt bei 23 °C den geringsten Rückhalt, während er bei den funktionalisierten Membranen mit steigendem DG auf fast 100 % erhöht wird. Die Aggregation des Lysozyms bei der höheren Filtrationstemperatur hält sich vermutlich in Grenzen, da anderenfalls für 45 °C viel höhere Rückhalte gemessen worden wären.

### 6.8.4 Filtration eines HS-40/BSA-Gemischs

Die exemplarische Filtration eines HS-40-NP/BSA-Gemischs durch eine PET80-*g*-PNIPAAm-Membran, die mit einer Initiatorldichte von 10 % funktionalisiert wurde, demonstriert eine erfolgreiche temperaturschaltbare Fraktionierung, die mittels dynamischer Lichtstreuung nachgewiesen werden kann. Die jeweiligen Konzentrationen von BSA und HS-40-NP im Permeat können nicht ermittelt werden. Dazu wäre eine Methode nötig gewesen, die die HS-40-NP-Konzentration unabhängig vom BSA hätte messen können. Methoden, die auf Lichtstreuung basieren, kommen dafür nicht in Frage, da das BSA die Messung stört. Die Konzentration von Silicaten kann allgemein mittels AAS bestimmt werden<sup>[129]</sup>. Die BSA-Konzentration ließe sich getrennt mittels TOC ermitteln, womit dann ein vollständiges Bild der Konzentrationsverhältnisse gezeichnet werden könnte. In der Literatur wurde ein ähnliches System aus polymeren Nanopartikeln und BSA untersucht; die Filtrationen durch die mit zwitterionischen Polymeren funktionalisierten Cellulosemembranen wurden aus methodischen Gründen aber nicht mit einer Mischung aus beiden durchgeführt, sondern Folgerungen wurden nur aus den Einzelexperimenten abgeleitet<sup>[69]</sup>.

Im Permeat der 23 °C-Filtration lässt sich ein Peak bei 9 nm beobachten, der darauf schließen lässt, dass sich überwiegend BSA in der Mischung befindet, da die Silica-NP in größerer Konzentration stärker das Licht streuen und das Protein überdecken würden. Nach der 40 °C-Filtration verschiebt sich das Peakmaximum zu 21 nm, was in

## Diskussion

der anzahlgewichteten Verteilung etwa 6 nm mehr ist, als es den reinen HS-40-NP entsprechen würde. Offensichtlich wird die Fraktionierung aufgehoben und sowohl das Protein als auch die Silica-NP können die Membran passieren. Schon in Abschnitt 5.6.4 wurde bei der Charakterisierung der HS-40-NP/BSA-Mischung beobachtet, dass sich der Peak etwas in Richtung größerer Durchmesser verschiebt, da es eine schwache HS-40-NP/BSA-Wechselwirkung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen gibt, die zu den erhöhten Peakmaxima führt. Die DLS-Methode erlaubt somit qualitative Änderungen in der Mischungszusammensetzung zu detektieren.

### 7. Schlussfolgerungen

Isotrope und isozylindrische PET-Kernspurmembranen mit Porendurchmessern von 110 und 35 nm können erfolgreich mit Hilfe der kontrollierten SI-ATRP funktionalisiert werden, ohne dass die Poren verstopft werden oder dass eine dickere PNIPAAm-Schicht auf der äußeren Oberfläche einen zusätzlichen Einfluss auf die Barriereigenschaften der Membranen hat. Die hydrodynamischen Porendurchmesser können innerhalb des Ultrafiltrationsbereiches geschaltet werden. Die PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen zeigen schaltbare Porendurchmesser zwischen 15 und 106 nm und PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen zwischen 7 und 31 nm. Die Schalteffekte der Membranen hängen dabei von der Pfropfdichte ab, wobei für PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte je nach DG ein Schalteffekt zwischen 1.5 und 2.3 erhalten wird. Membranen mit 10 % Initiator-dichte weisen dagegen abhängig vom DG etwas höhere Schalteffekte von 2.7 - 4.4 auf. Auch die PNIPAAm-Schichten in den Poren der PET30-Membranen zeigen definierte Schalteffekte zwischen 1.8 und 2.5. Insgesamt kann kein negativer Einfluss der Krümmung der Porenoberfläche auf die Schalteffekte beobachtet werden. Dies wird zusätzlich noch durch die Ergebnisse der auf den Silicium-Wafern gepfropften PNIPAAm-Schichten untermauert, da auf diesen Substraten ähnliche Schalteffekte bestimmt werden. Aus den erhaltenen Daten kann zudem abgeleitet werden, dass sich alle gepfropften PNIPAAm-Schichten im Bürsten-Regime befinden.

Das auf den PET-Membranen etablierte Polymerisationssystem kann auch auf hochgeordnete Aluminiumoxid-Membranen, die eine sehr viel höhere Porosität als die PET-Kernspurmembranen aufweisen, erfolgreich übertragen werden. Die Schalteffekte dieser Membranen bewegen sich dabei im gleichen Bereich wie die PET-Membranen mit maximaler Initiator-dichte.

Die Ergebnisse der Ultrafiltrationsexperimente von Silica-NP durch PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen zeigen eine einstellbare Permeabilität durch Änderung der Temperatur der Feed-Dispersion und des DG. Beispielsweise kann der Rückhalt von 21 nm großen Silica-NP von 99 % bei 23 °C auf 35 % bei 45 °C geschaltet werden. Dabei musste sorgfältig auf die Filtrationsbedingungen geachtet werden um eine stärkere Akkumulation und somit höheren Rückhalt der Nanopartikel aufgrund von Konzentrationspolarisation zu verhindern. Ein Fraktionierungsexperiment konnte die schaltbare Größenselektivität einer PET80-*g*-PNIPAAm-Membran mit einem geringen Funktionalisierungsgrad demonstrieren. Eine weitere PET80-*g*-PNIPAAm-Membran mit

## Schlussfolgerungen

10 % Initiator dichte zeigt eine gute Selektivität bei 23 °C. Bei dieser Temperatur kann vorrangig BSA die Membran passieren, während 21 nm große Silica-NP zurückgehalten werden. Bei 45 °C können dann sowohl BSA als auch die Silica-NP die Membran passieren. Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass die PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit reduzierter Pfropfdichte noch Potential für eine weiterführende Erforschung besitzen. Dies zeigt sich bei den größeren Schalteffekten der PNIPAAm-Schichten, die eine noch stärkere Schaltbarkeit der hydrodynamischen Porendurchmesser erlauben.

Die Filtrationsergebnisse zeigen, dass die effektiven hydrodynamischen Porendurchmesser, die mit Hilfe des Gesetzes von Hagen-Poiseuille berechnet werden, mit Ungenauigkeiten behaftet sind. Diskrepanzen ergeben sich vor allem im Vergleich zu den Rückhalten, die durch die Filtration von Silica-NP durch PET30-Basismembranen erhalten werden. Während der Rückhalt von HS-40-NP durch eine PET30-Basismembran (35 nm Porendurchmesser) bei 23 °C 22 % beträgt, sind es bei der Filtration durch eine PET80-*g*-PNIPAAm-Membran mit einem berechneten hydrodynamischen Porendurchmesser von 23 nm bei 23 °C 99 %. Die Ergebnisse geben Anlass zu der Annahme, dass zumindest eine Bedingung für die uneingeschränkte Verwendbarkeit der PET-Membranen als Modellsystem nicht gegeben ist (vgl. hierzu Abschnitt 3): Die gepfropften Polymerschichten sind zu einem gewissen Grad für konvektiven Wasserfluss durchlässig. Damit würden die per Hagen-Poiseuille-Gesetz berechneten Schichtdicken unterschätzt werden und wären in Wahrheit dicker und die hydrodynamischen Porendurchmesser kleiner. Eine genauere Untersuchung dieser Vermutung auf experimentellem Wege ist zumindest theoretisch durch elektrokinetische Experimente möglich, entsprechende Studien in der Literatur sind in den letzten Jahren erschienen<sup>[128,130]</sup>. Ein weiterer Aspekt, der von der Erwartung abweichende Filtrationsergebnisse für PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen mit kleinen Funktionalisierungsgraden erklären kann, ist die nicht-ideale Funktionalisierung der Membranen in der ersten Phase der SI-ATRP, in der die PNIPAAm-Ketten auf der Membranoberfläche schneller wachsen als in den Poren (vgl. Abschnitt 5.8.1.2). Auch wenn die Berechnung der hydrodynamischen Porendurchmesser keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit hat, so ist die Anwendung des Gesetzes von Hagen-Poiseuille ein solides Werkzeug, um Porengrößen abschätzen zu können und temperaturabhängige Schichtdickenänderungen zu detektieren.

Die Filtration der Gold-Nanopartikel zeigt, dass die Wechselwirkung zwischen Polymerbürsten und Partikel von entscheidender Bedeutung für den Erfolg einer

## Schlussfolgerungen

Filtration ist. Es kann beobachtet werden, dass PNIPAAm offensichtlich die citrat-stabilisierten Gold-NP komplexieren kann. PVP-stabilisierte Gold-NP zeigen deutlich geringere Wechselwirkungen und der Rückhalt dieser Partikel kann mit der Temperatur geschaltet werden, während die citrat-stabilisierten Gold-NP vollständig zurückgehalten werden. Eine detaillierte Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Partikelsystem und Membran vor der Durchführung einer Filtration ist demnach essentiell.

Die Filtrationsleistung der in dieser Arbeit funktionalisierten Membranen ist im Vergleich zu anderen stimuli-responsiven Membranen aus der Literatur insgesamt als sehr gut zu bewerten. So ist eine temperaturschaltbare Fraktionierung von Partikelsystemen im Größenbereich des in dieser Arbeit verwendeten BSA/Silica-NP-Gemisches mit thermoresponsiven Membranen noch nicht bekannt. Neuartige keramische Membranen zeigen zwar oft bessere Filtrationsleistungen und schärfere Trennbereiche, sind in der Regel aber teurer und aufwändiger herzustellen. Isoporöse Membransysteme lassen sich relativ einfach durch eine Kombination aus Mikro- und Makrophasenseparation von Blockcopolymeren herstellen, die zudem stimuli-responsive Eigenschaften zeigen können<sup>[131]</sup>. Solche Membranen haben ebenfalls ein großes Potential für die schaltbare Fraktionierung von Nanopartikeln.

Ein Nachteil der in dieser Arbeit verwendeten Kernspurmembranen ist ihre geringe Porosität und damit verbunden die sehr kleinen Flüsse, wobei die Flüsse bei PET30-*g*-PNIPAAm-Membranen problematischer sind als bei PET80-*g*-PNIPAAm-Membranen. Die nanoporösen Aluminiumoxid-Membranen sollten als Alternativsystem mit hoher Porosität evaluiert werden, zeigten aber eine zu geringe Bruchfestigkeit, so dass sie nicht in Filtrationsexperimenten eingesetzt werden konnten. Ein weiterer Nachteil ist ihr hoher Preis.

Die kontrolliert funktionalisierten Membranen in dieser Arbeit stellen ein sehr gutes Fundament für weitere Anwendungen neben der Partikelfiltration dar: So ist ein Einsatz als temperaturschaltbares Ventil in nanofluidischen Systemen denkbar, um die Permeabilität von kleinen Nanopartikeln zu steuern. Zudem kann auch eine Anwendung als Bestandteil einer Anordnung zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung in Abhängigkeit von der Temperatur relevant sein.

**8. Literaturverzeichnis**

- [1] D. Wandera, S. R. Wickramasinghe, S. M. Husson, *J. Membr. Sci.* **2010**, 357, 6–35.
- [2] M. A. Vertommen, H.-J. L. Cornelissen, C. H. Dietz, R. Hoogenboom, M. F. Kemmere, J. T. Keurentjes, *J. Membr. Sci.* **2008**, 322, 243–248.
- [3] Y.-C. Chen, R. Xie, M. Yang, P.-F. Li, X.-L. Zhu, L.-Y. Chu, *Chem. Eng. Technol.* **2009**, 32, 622–631.
- [4] A. Friebe, M. Ulbricht, *Langmuir* **2007**, 23, 10316–10322.
- [5] C. Geismann, M. Ulbricht, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 268–281.
- [6] C. Geismann, A. Yaroshchuk, M. Ulbricht, *Langmuir* **2007**, 23, 76–83.
- [7] N. Adrus, M. Ulbricht, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 3088–3098.
- [8] H. Alem, A.-S. Duwez, P. Lussis, P. Lipnik, A. M. Jonas, S. Demoustier-Champagne, *J. Membr. Sci.* **2008**, 308, 75–86.
- [9] a) Y. Li, L.-Y. Chu, J.-H. Zhu, H.-D. Wang, S.-L. Xia, W.-M. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2643–2649. b) M. Yang, L.-Y. Chu, H.-D. Wang, R. Xie, H. Song, C. H. Niu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 652–663. c) S. J. Lue, J.-J. Hsu, T.-C. Wei, *J. Membr. Sci.* **2008**, 321, 146–154. d) M. Yang, R. Xie, J.-Y. Wang, X.-J. Ju, L. Yang, L.-Y. Chu, *J. Membr. Sci.* **2010**, 355, 142–150. e) H. Kuroki, H. Ohashi, T. Ito, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.* **2010**, 352, 22–31. f) T. Meng, R. Xie, Y.-C. Chen, C.-J. Cheng, P.-F. Li, X.-J. Ju, L.-Y. Chu, *J. Membr. Sci.* **2010**, 349, 258–267. g) L.-Y. Chu, S.-H. Park, T. Yamaguchi, S.-i. Nakao, *J. Membr. Sci.* **2001**, 192, 27–39. h) R. Xie, Y. Li, L.-Y. Chu, *J. Membr. Sci.* **2007**, 289, 76–85. i) W. Wang, X. Tian, Y. Feng, B. Cao, W. Yang, L. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 1684–1690.
- [10] V. Kapur, J. Charkoudian, J. Anderson, *J. Membr. Sci.* **1997**, 131, 143–153.
- [11] a) T. Peng, Y.-L. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 70, 2133–2142. b) B. Yang, W. Yang, *J. Membr. Sci.* **2003**, 218, 247–255.
- [12] a) P.-F. Li, R. Xie, J.-C. Jiang, T. Meng, M. Yang, X.-J. Ju, L. Yang, L.-Y. Chu, *J. Membr. Sci.* **2009**, 337, 310–317. b) L.-S. Wan, Y.-F. Yang, J. Tian, M.-X. Hu, Z.-K. Xu, *J. Membr. Sci.* **2009**, 327, 174–181.
- [13] I. Lokuge, X. Wang, P. W. Bohn, *Langmuir* **2007**, 23, 305–311.
- [14] M. Hernández-Guerrero, E. Min, C. Barner-Kowollik, A. H. E. Müller, M. H. Stenzel, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4718–4730.
- [15] M. Hesampour, T. Huuhilo, K. Mäkinen, M. Mänttari, M. Nyström, *J. Membr. Sci.* **2008**, 310, 85–92.

- [16] N. Singh, Z. Chen, N. Tomer, S. R. Wickramasinghe, N. Soice, S. M. Husson, *J. Membr. Sci.* **2008**, 311, 225–234.
- [17] F. Schacher, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1040–1045.
- [18] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, 13, 1069–1075.
- [19] a) B. Zhao, W. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 677–710. b) W. J. Brittain, S. Minko, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, 45, 3505–3512. c) R. Toomey, M. Tirrell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, 59, 493–517.
- [20] E. Bittrich, S. Burkert, M. Müller, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, P. Uhlmann, *Langmuir* **2012**, 28, 3439–3448.
- [21] C. Xue, N. Yonet-Tanyeri, N. Brouette, M. Sferrazza, P. V. Braun, D. E. Leckband, *Langmuir* **2011**, 27, 8810–8818.
- [22] R. C. Advincula, *Polymer brushes. Synthesis, characterization, applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [23] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [24] E. Parsonage, M. Tirrell, H. Watanabe, R. Nuzzo, *Macromolecules* **1991**, 24, 1987–1995.
- [25] D. E. Bergbreiter, J. G. Franchina, K. Kabza, *Macromolecules* **1999**, 32, 4993–4998.
- [26] P. Jain, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, 2, 387–408.
- [27] Z. Bao, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules* **2006**, 39, 5251–5258.
- [28] J. Dai, Z. Bao, L. Sun, S. U. Hong, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Langmuir* **2006**, 22, 4274–4281.
- [29] P. Jain, L. Sun, J. Dai, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 3102–3107.
- [30] P. Jain, J. Dai, S. Grajales, S. Saha, G. L. Baker, M. L. Bruening, *Langmuir* **2007**, 23, 11360–11365.
- [31] V. H. Thom, G. Altankov, T. Groth, K. Jankova, G. Jonsson, M. Ulbricht, *Langmuir* **2000**, 16, 2756–2765.
- [32] H. Iwata, I. Hirata, Y. Ikada, *Macromolecules* **1998**, 31, 3671–3678.
- [33] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5437–5527.
- [34] M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1968**, 2, 1441–1455.
- [35] H. Schild, *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163–249.



- [36] K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando, *Polym. J.* **1990**, 22, 15–20.
- [37] S. Hirotsu, Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1392–1395.
- [38] P. M. Mendes, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2512–2529.
- [39] E. S. Kooij, X. Sui, M. A. Hempenius, H. J. W. Zandvliet, G. J. Vancso, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 9261–9268.
- [40] a) A. M. Popa, S. Angeloni, T. Bürgi, J. A. Hubbell, H. Heinzelmann, R. Pugin, *Langmuir* **2010**, 26, 15356–15365. b) X. Sui, Q. Chen, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Small* **2011**, 7, 1440–1447.
- [41] C. Amiri Naini, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4513–4516.
- [42] C. Amiri Naini, M. Thomas, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 417–422.
- [43] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, 47, 2217–2262.
- [44] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology (Second edition)*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2006**.
- [45] R. Baker, *Membrane technology and applications (Second Edition)*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, **2004**.
- [46] P. Bacchin, P. Aimar, R. W. Field, *J. Membr. Sci.* **2006**, 281, 42–69.
- [47] R. W. Field, D. Wu, J. A. Howell, B. B. Gupta, *J. Membr. Sci.* **1995**, 100, 259–272.
- [48] H. Susanto, M. Ulbricht, *Langmuir* **2007**, 23, 7818–7830.
- [49] V. Chen, A. Fane, S. Madaeni, I. Wenten, *J. Membr. Sci.* **1997**, 125, 109–122.
- [50] K.-J. Kim, V. Chen, A. Fane, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 155, 347–359.
- [51] K.-J. Kim, S. Madaeni, V. Chen, A. Fane, P. Brown, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, 166, 462–471.
- [52] a) V. L. Jimenez, M. C. Leopold, C. Mazzitelli, J. W. Jorgenson, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **2003**, 75, 199–206. b) J. P. Wilcoxon, J. E. Martin, P. Provencio, *Langmuir* **2000**, 16, 9912–9920.
- [53] a) J.-S. Lee, S. I. Stoeva, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8899–8903. b) W. Zhao, L. Lin, I.-M. Hsing, *Langmuir* **2010**, 26, 7405–7409.
- [54] M. Hanauer, S. Pierrat, I. Zins, A. Lotz, C. Sönnichsen, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2881–2885.
- [55] H.-W. Liang, L. Wang, P.-Y. Chen, H.-T. Lin, L.-F. Chen, D. He, S.-H. Yu, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4691–4695.

- [56] M. M. Mekawy, A. Yamaguchi, S. A. El-Safty, T. Itoh, N. Teramae, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 355, 348–358.
- [57] S. A. El-Safty, M. Mekawy, A. Yamaguchi, A. Shahat, K. Ogawa, N. Teramae, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3917–3919.
- [58] T. R. Gaborski, J. L. Snyder, C. C. Striemer, D. Z. Fang, M. Hoffman, P. M. Fauchet, J. L. McGrath, *ACS Nano* **2010**, 4, 6973–6981.
- [59] C. C. Striemer, T. R. Gaborski, J. L. McGrath, P. M. Fauchet, *Nature* **2007**, 445, 749–753.
- [60] E. Krieg, H. Weissman, E. Shirman, E. Shimon, B. Rybtchinski, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 141–146.
- [61] a) Q.-L. Xie, J. Liu, X.-X. Xu, G.-B. Han, H.-P. Xia, X.-M. He, *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 66, 148–152. b) S. F. Sweeney, G. H. Woehrle, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3190–3197.
- [62] A. Akthakul, A. Hochbaum, F. Stellaci, A. M. Mayes, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 532–535.
- [63] Q. Yang, N. Adrus, F. Tomicki, M. Ulbricht, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2783–2811.
- [64] R. Malaisamy, M. L. Bruening, *Langmuir* **2005**, 21, 10587–10592.
- [65] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 101–113.
- [66] I. Tokarev, S. Minko, *Soft Matter* **2009**, 5, 511–524.
- [67] B. Yang, W. Yang, *J. Membr. Sci.* **2005**, 258, 133–139.
- [68] S. P. Nunes, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, M. Karunakaran, N. Pradeep, U. Vainio, K.-V. Peinemann, *ACS Nano* **2011**, 5, 3516–3522.
- [69] Y.-H. Zhao, K.-H. Wee, R. Bai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 203–211.
- [70] Y. Su, L. Zheng, C. Li, Z. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 11923–11928.
- [71] W.-C. Yang, R. Xie, X.-Q. Pang, X.-J. Ju, L.-Y. Chu, *J. Membr. Sci.* **2008**, 321, 324–330.
- [72] K. Ohlrogge, *Membranen. Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [73] G. E. Thompson, G. C. Wood, *Nature* **1981**, 290, 230–232.
- [74] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, 268, 1466–1468.
- [75] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 741–747.
- [76] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168–1169.

- [77] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [78] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656–2657.
- [79] K. Matyjaszewski, *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, **2002**.
- [80] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581–3610.
- [81] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93–146.
- [82] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, 45, 4015–4039.
- [83] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [84] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2270–2299.
- [85] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*, Springer, Berlin, **2002**.
- [86] W. Schärfl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [87] CPS Instruments, *CPS Disc Centrifuge Operating Manual*, **2011**.
- [88] E. Langereis, S. B. S. Heil, H. C. M. Knoop, W. Keuning, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, 42, 73001–73019.
- [89] A. Friebe, M. Ulbricht, *Macromolecules* **2009**, 42, 1838–1848.
- [90] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 41–44.
- [91] W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC, Boca Raton, Fla, London, **2012**.
- [92] H. E. Bergna, W. O. Roberts, *Colloidal silica. Fundamentals and applications*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [93] D. Mahl, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2011**.
- [94] F. Tomicki, D. Krix, H. Nienhaus, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **2011**, 377, 124–133.
- [95] A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2183–2187.
- [96] Y. Katsumoto, T. Tanaka, H. Sato, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 3429–3435.
- [97] F. Tomicki, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2011**.
- [98] C. Geismann, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2007**.
- [99] K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud, T. E. Patten, *Macromolecules* **1998**, 31, 6836–6840.

- [100] a) C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7546–7557. b) C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12762–12774.
- [101] L. Cao, M. Kruk, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 97–101.
- [102] M. Kruk, B. Dufour, E. B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8584–8591.
- [103] P. D. Peeva, N. Million, M. Ulbricht, *J. Membr. Sci.* **2012**, *390-391*, 99–112.
- [104] D. Sunday, S. Curras-Medina, D. L. Green, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4871–4878.
- [105] H. Liu, M. Li, Z.-Y. Lu, Z.-G. Zhang, C.-C. Sun, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2863–2872.
- [106] Sven Frost, *Diplomarbeit*, Universität Duisburg-Essen, Essen, **2009**.
- [107] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, *22*, 11142–11147.
- [108] D. I. Dimitrov, A. Milchev, K. Binder, D. W. Heermann, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 573–583.
- [109] a) H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, G. P. Lopez, S. Satija, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1994–1997. b) H. Yim, M. S. Kent, S. Satija, S. Mendez, S. S. Balamurugan, S. Balamurugan, G. P. Lopez, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2004**, *42*, 3302–3310.
- [110] H. Yim, M. S. Kent, S. Mendez, G. P. Lopez, S. Satija, Y. Seo, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3420–3426.
- [111] S. Mendez, J. G. Curro, J. D. McCoy, G. P. Lopez, *Macromolecules* **2005**, *38*, 174–181.
- [112] V. B. Ivanov, J. Behnisch, A. Holländer, F. Mehdorn, H. Zimmermann, *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 257–262.
- [113] K. N. Plunkett, X. Zhu, J. S. Moore, D. E. Leckband, *Langmuir* **2006**, *22*, 4259–4266.
- [114] J. Ye, R. Narain, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 676–681.
- [115] D. Sindorf, G. Maciel, *J. Phys. Chem. A* **1982**, *86*, 5208–5219.
- [116] A. Fernández-Barbero, A. Fernández-Nieves, I. Grillo, E. López-Cabarcos, *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 051803-1–051803-10.
- [117] D. Mahl, J. Diendorf, W. Meyer-Zaika, M. Epple, *Colloids Surf., A* **2011**, *377*, 386–392.
- [118] B. Saha, J. Saikia, G. Das, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7867–7879.
- [119] J. Kim, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3150–3158.

- [120] V. J. C. Lin, J. L. Koenig, *Biopolymers* **1976**, 15, 203–218.
- [121] R. Tantra, P. Schulze, P. Quincey, *Particuology* **2010**, 8, 279–285.
- [122] R. Zimmermann, S. Dukhin, C. Werner, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8544–8549.
- [123] H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8384–8389.
- [124] S. Ong, X. Zhao, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 181, 327–335.
- [125] S. Burkert, E. Bittrich, M. Kuntzsch, M. Müller, K.-J. Eichhorn, C. Bellmann, P. Uhlmann, M. Stamm, *Langmuir* **2010**, 26, 1786–1795.
- [126] Q. Liu, A. Singh, R. Lalani, L. Liu, *Biomacromolecules* **2012**, 13, 1086–1092.
- [127] a) C. Tien, B. V. Ramarao, *J. Membr. Sci.* **2011**, 383, 17–25. b) C.-C. Ho, A. L. Zydney, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 232, 389–399. c) W. Yuan, A. Kocic, A. L. Zydney, *J. Membr. Sci.* **2002**, 198, 51–62.
- [128] J. F. L. Duval, R. Zimmermann, A. L. Cordeiro, N. Rein, C. Werner, *Langmuir* **2009**, 25, 10691–10703.
- [129] B. Bernas, *Anal. Chem.* **1968**, 40, 1682–1686.
- [130] A. L. Cordeiro, R. Zimmermann, S. Gramm, M. Nitschke, A. Janke, N. Schäfer, K. Grundke, C. Werner, *Soft Matter* **2009**, 5, 1367–1377.
- [131] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 731–738.

## 9. Anhang

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2.1:</b> Schematische Illustration einer Schicht aus Polymerbürsten. $s$ stellt den durchschnittlichen Abstand zwischen den Ankerpunkten dar. Rechts daneben ist ein ungestörtes Polymerknäuel mit dem Radius $R_g$ dargestellt. ....	4
<b>Abb. 2.3:</b> Strukturformel von Poly( <i>N</i> -Isopropylacrylamid). ....	8
<b>Abb. 2.4:</b> Phasendiagramm von Poly( <i>N</i> -Isopropylacrylamid)-Gelen, die ohne (●) und mit Polyacrylsäure in verschiedenen Anteilen copolymerisiert wurden. Der Quellgrad $V/V_0$ des Gels ist als Funktion der Temperatur aufgetragen. Aus: [37]. ....	9
<b>Abb. 2.5:</b> Der typische Trennmechanismus in Ultrafiltrationsmembranen ist der Größenausschluss an der Membranoberfläche. Aus: [45]. ....	11
<b>Abb. 2.6:</b> Schema der Konzentrationspolarisation an einer Membranoberfläche, die zur Ausbildung einer Sekundärschicht führt. Adaptiert aus: [45]. ....	12
<b>Abb. 2.7:</b> Oberflächenfouling und internes Fouling von Kolloiden an einer schematischen Membran Adaptiert aus: [45]. ....	13
<b>Abb. 2.8:</b> Ultrafiltrationsmembranen, die mit Hydrogelen funktionalisiert wurden. Entnommen aus: [63]. ....	16
<b>Abb. 2.9:</b> Schema zum Herstellungsverfahren von Kernspurmembranen aus dünnen Polymerfilmen. Die Bilder zu den Zeitpunkten $t_0 - t_3$ zeigen die Porenstruktur in Abhängigkeit von der Ätzzeit. Adaptiert aus: [44]. ....	21
<b>Abb. 2.10:</b> Prinzip der lebenden/kontrollierten Polymerisation. Eine aktive Spezies steht im permanenten Gleichgewicht mit einer schlafenden Spezies. ....	23
<b>Abb. 2.11:</b> Mechanismus der ATRP. Abkürzungen: $P_n-X$ = Initiator (bei der SI-ATRP oberflächengebunden), $k_a$ = Geschwindigkeitskonstante der Aktivierungsreaktion, $k_{da}$ = Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierungsreaktion, $P_n^\cdot$ = aktives Radikal, $k_p$ = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion, $k_t$ = Geschwindigkeitskonstante der Terminationsreaktion, $P_n-P_m$ = Produkt einer Terminationsreaktion, $M$ = Monomereinheit. ....	23
<b>Abb. 3.1:</b> Temperaturschaltbare PNIPAAm-Ketten auf der Oberfläche steuern die Größenselektivität der Membran. ....	30
<b>Abb. 4.1:</b> Aufbau der Apparatur für die SI-ATRP. Teilbild 1): SI-ATRP-Kolben zur Funktionalisierung der Proben. a) Septum, durch das die vorher vorbereitete Lösung in den Kolben gespritzt wird. b) Schraubverschluss c) Position der Probe (hier eine PET-Membran) im Kolben. Teilbild 2): Die Apparatur besteht aus einem Verteilerrechen,	

wobei eine Linie für Vakuum sorgt (d) und die andere Linie für Argon (e). Ein Verteilerrechen bietet bis zu sechs Kolben-Anschlüsse (f) für die SI-ATRP. ....	37
<b>Abb. 5.1:</b> REM-Aufnahmen der PET Basismembranen. 1) PET80 Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt; 2) PET30 Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt (1a) und 2a) mit 200 000-facher Vergrößerung, 1b) und 2b) mit 100 000-facher Vergrößerung). ....	53
<b>Abb. 5.2:</b> REM-Aufnahmen der Aluminiumoxid-Membranen. 1) Nanoporöse Aluminiumoxid-Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt. 2) AAO-Membran, a = Oberfläche; b = Querschnitt (1a) und b) sowie 2a) mit 100 000-facher Vergrößerung, 2b) mit 50 000-facher Vergrößerung). ....	54
<b>Abb. 5.3:</b> Porengrößenverteilungen der verwendeten Basismembranen. PET30-Basismembran (—); PET80-Basismembran (---); anodische Aluminiumoxid-Membran (....). ....	55
<b>Abb. 5.4:</b> Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer PET80-Basismembranoberfläche (Scanfläche: 50 x 50 µm, im Kontaktmodus gemessen).....	57
<b>Abb. 5.5:</b> Zeta-Potentiale der PET80-Basismembran und funktionalisierten Membranoberflächen in Abhängigkeit des pH-Wertes. X = PET80-Membran nach oxidativer Hydrolyse; ◇ = PET80-Basismembran ; □ = PET80-Membran nach „Aminierung“; Δ = Mit Ethylgruppen bedeckte PET80-Membran; ○ = PET80-Membran nach der Initiatorimmobilisierung (maximaler Initiator-Bedeckungsgrad). ....	58
<b>Abb. 5.6:</b> Schema der SI-ATRP, die von endständigen Brominitiatoren auf den PET- und Aluminiumoxid-Membranoberflächen gestartet wird. Für beide Substrate wurde ein identisches Polymerisationssystem verwendet. Das Monomer NIPAAm ist in DMF gelöst und Me <sub>6</sub> TREN komplexiert das Kupferkatalysatorsystem. ....	59
<b>Abb. 5.7:</b> Polymerisationszeit vs. DG für PET80-Membranen mit maximaler Initiatordichte. ....	60
<b>Abb. 5.8:</b> Polymerisationszeit vs. DG für PET80-Membranen mit reduzierter Initiatordichte. ● = 50 % Initiatordichte; ■ = 10 % Initiatordichte. Zum Vergleich zeigt die gestrichelte Linie den Verlauf des DG der PET80-Membranen, die mit maximaler Initiatordichte funktionalisiert wurden.....	62
<b>Abb. 5.9:</b> Polymerisationszeit vs. DG für PET30-Membranen mit maximaler Initiatordichte. ....	63
<b>Abb. 5.10:</b> Polymerisationszeit vs. DG für AAO-Membranen mit maximaler Initiatordichte. ....	64
<b>Abb. 5.11:</b> Polymerisationszeit vs. DG für nanoporöse Aluminiumoxid-Membranen. ...	65

<b>Abb. 5.12:</b> FT-IR ATR Spektrum einer PET80-Basismembran (schwarze Kurve) und einer PET80- <i>g</i> -PNIPAAm Membran (blaue Kurve). a) Komplettes Spektrum zwischen 4000 und 1000 cm <sup>-1</sup> ; b) und c) Ausschnitte des Spektrums zur Verdeutlichung der charakteristischen Amid I und II Peaks.....	66
<b>Abb. 5.13:</b> FT-IR ATR Spektrum einer AAO Basismembran (blaue Kurve) und einer AAO- <i>g</i> -PNIPAAm Membran (rote Kurve).....	67
<b>Abb. 5.14:</b> REM-Aufnahme einer PET80-Basismembran a) Oberfläche und c) Querschnitt und einer PET80- <i>g</i> -PNIPAAm Membran b) Oberfläche und d) Querschnitt (alle mit 100 000-facher Vergrößerung).....	68
<b>Abb. 5.15:</b> Porengrößenverteilung einer PET80-Basismembran (gestrichelte Linie) im Vergleich zu einer PET80- <i>g</i> -PNIPAAm Membran (nach drei Stunden Polymerisationszeit, DG = 1.52 µg/cm <sup>2</sup> , durchgezogenen Linie). ....	69
<b>Abb. 5.16:</b> Zeta-Potential-Kurve einer PET80- <i>g</i> -PNIPAAm Membran (Δ) im Vergleich zu einer PET80 Membran mit maximaler Initiator-dichte (○).....	70
<b>Abb. 5.17:</b> Permeabilität der PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen als Funktion der Polymerisationszeit.....	71
<b>Abb. 5.18:</b> Trockene, gequollene und kollabierte PNIPAAm-Schichtdicken als Funktion der Polymerisationszeit für PET80-Membranen mit maximaler Initiator-dichte. Zur Bestimmung der Mittelwerte und Standardabweichungen wurden mindestens zehn Proben herangezogen. ....	72
<b>Abb. 5.19:</b> Hydrodynamische Porendurchmesser der PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte als Funktion der Polymerisationszeit.....	74
<b>Abb. 5.20:</b> Permeabilität der PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit reduzierter Initiator-dichte als Funktion der Polymerisationszeit. Die Permeabilität der Basismembran bei 23 und 45 °C ist in Abb. 5.17 gezeigt.....	75
<b>Abb. 5.21:</b> Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit 50 (linke Seite) und 10 % Initiator-dichte (rechte Seite) als Funktion der Polymerisationszeit.....	76
<b>Abb. 5.22:</b> Effektive hydrodynamische Porendurchmesser von PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit 50 und 10 % Initiator-dichte als Funktion der Polymerisationszeit. ....	78
<b>Abb. 5.23:</b> Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PET30- <i>g</i> -PNIPAAm Membranen mit maximaler Initiator-dichte.....	79
<b>Abb. 5.24:</b> Temperaturabhängige Permeabilitäten von AAO- <i>g</i> -PNIPAAm Membranen in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit und im Vergleich zur Basismembran.....	80



<b>Abb. 5.25:</b> Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für AAO- <i>g</i> -PNIPAAm Membranen mit maximaler Initiator-dichte. ....	81
<b>Abb. 5.26:</b> Effektive hydrodynamische Porendurchmesser von AAO- <i>g</i> -PNIPAAm Membranen mit maximaler Initiator-dichte für 23 und 45 °C in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit. ....	82
<b>Abb. 5.27:</b> Dicke der trockenen PNIPAAm-Schicht in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit, die auf die Silicium-Wafer (mit 2 cm <sup>2</sup> Fläche) mittels SI-ATRP aufgebracht wurde. ....	83
<b>Abb. 5.28:</b> Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PNIPAAm-Schichten auf Silicium-Wafern in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit. ....	84
<b>Abb. 5.29:</b> Ellipsometrisch bestimmte Quellgrade und Schalteffekte für PNIPAAm-Schichten auf Silicium-Wafern. ....	85
<b>Abb. 5.30:</b> PNIPAAm-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Wassertemperatur . Die Probe weist eine trockene Schichtdicke von 52 nm auf. ....	86
<b>Abb. 5.31:</b> Adsorbierte TM-50-NP a) und HS-40-NP b) auf einer PET80 Membran nach einer Filtration (200 000-fache Vergrößerung). ....	87
<b>Abb. 5.32:</b> DLS-Spektren von HS-40-NP (grüne Kurven), TM-50-NP (rote Kurven) und einer HS-40-NP/TM-50-NP-Mischung (blaue Kurven), gewichtet nach Intensität a); Volumen b) und Anzahl c). Die Konzentration der Dispersionen betrug jeweils 0.5 g/L. ....	89
<b>Abb. 5.33:</b> Verteilung der Durchmesser für HS-40- (grüne Kurve) und TM-50-NP (rote Kurve) und eine HS-40/TM-50-NP-Mischung (blaue Kurve), gemessen mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge. Die Konzentration der Dispersionen betrug jeweils 0.5 g/L. ....	90
<b>Abb. 5.34:</b> Strömungspotential als Funktion des pH-Wertes für TM-50 (▲) und HS-40-NP (□). ....	91
<b>Abb. 5.35:</b> Kalibriergerade für TM-50- a) und HS-40-NP b), welche mit Hilfe eines Fluoreszenz-Spektrometers bestimmt wurde. ....	91
<b>Abb. 5.36:</b> Konzentration vs. „Loading Index“ für HS-40-NP. ....	92
<b>Abb. 5.37:</b> DLS Spektren von Gold-NP verschiedener Größe. „Kleine“ PVP-stabilisierte Gold-NP (rote Kurve), citrat-stabilisierte Gold-NP (grüne Kurve) und „größere“ PVP-stabilisierte Gold-NP (blaue Kurve). Die Konzentration der einzelnen Dispersionen betrug je 30 mg/L. ....	93
<b>Abb. 5.38:</b> Größenverteilung einer Mischung aus „kleinen“ PVP stabilisierten Gold-NP und „größeren“ citrat-stabilisierten Gold-NP (je 15 mg/L). ....	94

<b>Abb. 5.39:</b> UV-VIS Spektrum von PVP-stabilisierten Gold-NP mit einer mittleren Größe von 5 nm (Scheibenzentrifuge). Die Konzentration der Dispersion betrug 30 mg/L. ....	95
<b>Abb. 5.40:</b> Kalibriergerade 5 nm Au PVP, Konzentration vs. Absorption. Absorptionswerte beziehen sich auf das Peakmaximum bei 522 nm. ....	96
<b>Abb. 5.41:</b> DLS Spektren der beiden Proteine Lysozym (blaue Kurve) und BSA (schwarze Kurve). ....	97
<b>Abb. 5.42:</b> DLS Studie zur Temperaturstabilität des BSA in Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8 in Abhängigkeit von der Zeit. ....	98
<b>Abb. 5.43:</b> UV-Absorptionen eines Kupfer(I)-Komplexes, der durch die Reduktion einer Kupfer(II)-Spezies durch die Peptidbindungen von Proteinen entsteht. In diesem Beispiel wurde der BCA-Assay für verschieden konzentrierte BSA-Lösungen durchgeführt. ....	99
<b>Abb. 5.44:</b> UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 280 nm in Abhängigkeit von der BSA-Konzentration. ....	99
<b>Abb. 5.45:</b> DLS Spektren von BSA (schwarze Kurve), HS-40-NP (orangene Kurve) und einer HS-40-NP/BSA-Mischung (grüne Kurve). Die Konzentration in der Mischung betrug jeweils 0.25 g/L. ....	100
<b>Abb. 5.46:</b> PET80-Basismembranen nach Durchführung eines Adsorptionsexperimentes mit TM-50-NP bei pH 10: a) Adsorption bei 23 °C; b) Adsorption bei 45 °C (100 000-fache Vergrößerung). ....	101
<b>Abb. 5.47:</b> PET80-g-PNIPAAm-Membranen nach Durchführung von Adsorptionsexperimenten mit TM-50-NP. 1a) $DG = 1.68 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 15 nm, Adsorption bei pH 10 und 23 °C; 1b) $DG = 1.52 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 14 nm, Adsorption bei pH 10 und 45 °C; 2a) $DG = 1.55 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 15 nm, Adsorption bei pH 3 und 23 °C; 2b) $DG = 1.57 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , trockene Schichtdicke = 14 nm, Adsorption bei pH 3 und 45 °C (alle mit 100 000-facher Vergrößerung). ....	102
<b>Abb. 5.48:</b> REM-Aufnahmen nach Adsorptionsexperimenten mit TM-50-NP und primärfunktionalisierten Membranen bei 23 °C und variiertem pH-Wert. 1a) Aminierte Membran nach Adsorption bei pH 10; 1b) Aminierte Membran nach Adsorption bei pH 3; 2a) Membran nach Umsetzung mit Diethylamin, Adsorption bei pH 10; 2b) Membran nach Umsetzung mit Diethylamin, Adsorption bei pH 3 (alle mit 100 000-facher Vergrößerung). ....	103
<b>Abb. 5.49:</b> Adsorbierte Mengen an BSA und Lysozym auf PET30-g-PNIPAAm Membranen. Die Experimente wurden bei 23 und 45 °C durchgeführt. Die Werte wurden auf die Probenoberfläche von $1431 \text{ cm}^2$ bezogen. DG-Werte der Membranen	

für die BSA-Experimente: 0.31  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 23 °C; 0.36  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 45 °C. DG-Werte der Membranen für die Lysozym-Experimente: Jeweils 0.42  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  bei 23 und 45 °C..... 104

**Abb. 5.50:** Bestimmung des kritischen Flusses für PET80- und 30-Basismembranen. Der transmembrane Druck ist gegen den Permeatfluss aufgetragen. a) PET80-Basismembranen:  $\blacklozenge$  = Fluss einer Lösung aus 0.01 mol/L Natriumchlorid in Reinstwasser;  $\blacktriangle$  = HS-40-NP; X = TM-50-NP und  $\square$  = TM-50/HS-40-NP-Mischung. b) Vergrößerung des rechteckigen Ausschnittes in a). Die rot markierte Fläche markiert den Bereich des kritischen Flusses der Filtration von TM-50-NP und HS-40/TM-50-NP, während die blaue Fläche den Bereich des kritischen Flusses der Filtration von HS-40-NP zeigt. c) PET30-Basismembranen (PET30\_1-3):  $\blacktriangle$  Fluss einer Lösung aus 0.01 mol/L Natriumchlorid in Reinstwasser für drei verschiedene PET30-Basismembranen; X = HS-40-NP;  $\square$  = TM-50-NP,  $\circ$  = TM-50/HS-40-NP-Mischung. d) Vergrößerung des rechteckigen Ausschnittes in c). ..... 107

**Abb. 5.51:** Flussprofile der Ultrafiltration von HS-40- und TM-50-Silica-NP durch PET80- und PET30-Basismembranen. Blaue, durchgezogene Kurven: TM-50-NP,  $\blacksquare$  = PET30,  $\blacktriangle$  = PET80. Grüne, gestrichelte Kurven: HS-40-NP,  $\circ$  = PET30,  $\diamond$  = PET80. 108

**Abb. 5.52:** Flussprofil der Ultrafiltration einer 1:1 Mischung aus HS-40- und TM-50-NP durch PET80- und PET30-Basismembranen.  $\blacksquare$  = PET30;  $\blacktriangle$  = PET80. .... 109

**Abb. 5.53:** Mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge gemessenen Größenverteilungen im Permeat (blaue Kurve), Retentat (rote Kurve) und Feed (grüne Kurve). Eine 1:1 HS-40/TM-50-NP-Mischung wurde durch eine PET30-Basismembran filtriert (vgl. auch Abb. 5.52). .... 110

**Abb. 5.54:** Flussprofile der Ultrafiltrationen von TM-50-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen.  $\diamond$  = M-1 bei 23 °C,  $\blacktriangle$  = M-1 bei 45 °C,  $\square$  = M-3 bei 23 °C,  $\bullet$  = M-3 bei 45 °C (vgl. Tab. 5.8); die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C. .... 112

**Abb. 5.55:** Mittels Fluoreszenzspektrometer bestimmte Rückhalte der TM-50-NP, gemessen für Filtrationen mit Basismembranen und PET80-g-PNIPAAm-Membranen (vgl. Tab. 5.8); blaue Säulen = 23 °C, rote Säulen = 45 °C. .... 113

**Abb. 5.56:** Flussprofile für die Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen;  $\Delta$  = M-5 bei 23 °C,  $\blacklozenge$  = M-5 bei 45 °C,  $\square$  = M-6 bei 23 °C, X = M-6 bei 45 °C (vgl. Tab. 5.8); die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C. .... 114

<b>Abb. 5.57:</b> Photometrisch bestimmte Rückhalte der HS-40-NP, gemessen für Filtrationen mit Basismembranen und PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen (vgl. Tab. 5.8); blaue Säulen = 23 °C, rote Säulen = 45 °C. ....	115
<b>Abb. 5.58:</b> REM-Aufnahmen nach der Filtration von TM-50-NP durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit niedrigem DG: 1a und 1b): Aufnahme von Membran M-1 @ 23 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach der Filtration; 2a und 2b) Aufnahme von Membran M-1 @ 45 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach der Filtration (alle mit 100 000-facher Vergrößerung). ....	116
<b>Abb. 5.59:</b> REM-Aufnahmen nach der Filtration von HS-40-NP durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit niedrigem DG: 1a) und 1b): Aufnahme von Membran M-4 @ 23 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach der Filtration; 2a) und 2b) Aufnahme von Membran M-4 @ 45 °C (vgl. auch Tab. 5.8); Querschnitt und Membranoberfläche nach Filtration (alle mit 100 000-facher Vergrößerung). ....	117
<b>Abb. 5.60:</b> Flussprofile für die Ultrafiltration von einer TM-50/HS-40-Silica-NP Mischung durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen. Blaue, gestrichelte Linien: 23 °C, □ = M-7, ◇ = M-8. Rote, durchgezogene Linien: 45 °C, ▲ = M-7, ● = M-8.....	118
<b>Abb. 5.61:</b> Temperaturschaltbare Größenfraktionierung einer TM-50/HS-40-NP-Mischung mit Hilfe einer PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membran. Schwarze, durchgezogene Linie: TM-50/HS-40-NP-Feed-Dispersion; blaue, gestrichelte Linie: Permeat bei 23 °C; blaue, gepunktete Linie: Retentat bei 23 °C; rote, gestrichelte Linie: Permeat bei 45 °C; Rote, gepunktete Linie: Retentat bei 45 °C. ....	119
<b>Abb. 5.62:</b> Flussprofile für die Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit einer reduzierten Initiator-dichte von 50 %. ◇ = M_50%_1 bei 23 °C; □ = M_50%_2 bei 23 °C; ▲ = M_50%_1 bei 45 °C; ● = M_50%_2 bei 45 °C; die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C.....	121
<b>Abb. 5.63:</b> Flussprofile für die Ultrafiltration von HS-40-NP durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit einer reduzierten Initiator-dichte von 10 %. ◇ = M_10%_1 bei 23 °C; □ = M_10%_2 bei 23 °C; ▲ = M_10%_1 bei 45 °C; ● = M_10%_2 bei 45 °C; die blauen, gestrichelten Kurven repräsentieren Ultrafiltrationen bei 23 °C, die roten, durchgezogenen Kurven Ultrafiltrationen bei 45 °C.....	122
<b>Abb. 5.64:</b> Temperaturabhängige Rückhalte, bestimmt via dynamischer Lichtstreuung, für HS-40-NP-Filtrationen durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen, die mit reduzierter Initiator-dichte funktionalisiert wurden (50 % und 10 %). ....	123

<b>Abb. 5.65:</b> Rückhalte der PVP- und citrat-stabilisierten Gold-NP. Die Werte wurden mittels UV-VIS bestimmt.....	127
<b>Abb. 5.66:</b> Gold-NP Größenverteilung, ermittelt mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge. Gezeigt sind Ergebnisse für Filtrationen bei 23 °C. a) Permeat; b) Retentat. ....	129
<b>Abb. 5.67:</b> Gold-NP Größenverteilung, ermittelt mit Hilfe der analytischen Scheibenzentrifuge. Gezeigt sind Ergebnisse für Filtrationen bei 45 °C. a) Permeat; b) Retentat. ....	130
<b>Abb. 5.68:</b> Via ICP-AES bestimmte Rückhalte der citrat-stabilisierten Gold-NP für Basismembranen und funktionalisierte Membranen. ....	131
<b>Abb. 5.69:</b> REM-Analyse nach der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP durch AAO-g-PNIPAAm-Membranen. 1a) und b): $DG = 0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , $d_H = 150 \text{ nm}$ ; 2a) und b): $DG = 0.38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , $d_H = 159 \text{ nm}$ ; 90 % Rückhalt bei beiden Temperaturen. (1a) und 2a) mit 20 000-facher Vergrößerung, 1b) und 2b) mit 50 000-facher Vergrößerung). ....	133
<b>Abb. 5.70:</b> Mit Hilfe der UV-Absorptionsmethode ermittelte BSA-Rückhalte der Basismembranen und PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit maximaler und reduzierter Initiator-dichte. ....	137
<b>Abb. 5.71:</b> Lysozym-Rückhalte für Filtrationen durch PET30-Basismembranen und PET30-g-PNIPAAm-Membranen. Die Werte wurden mit Hilfe des BCA-Assays gemessen. ....	138
<b>Abb. 5.72:</b> DLS-Spektren von BSA, HS-40-NP und dem HS-40-NP/BSA-Gemisch. Die gestrichelte, blaue Kurve zeigt die Größenverteilung im Permeat von Membran PET80_10%_M-1 bei 23 °C und die rote, gestrichelte Kurve zeigt die Größenverteilung im Permeat von Membran PET80_10%_M-2 bei 40 °C. ....	140
<b>Abb. 6.1:</b> Schema des bei der SI-ATRP durchgeführten Halogenaustauschs. Die endständigen Bromatome werden mit fortschreitender Polymerisation durch Chloratome ersetzt.....	144
<b>Abb. 6.2:</b> Porenfüllung mit gequollenem Polymer als Funktion der Polymerisationszeit für PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit hoher Initiator-dichte.....	145
<b>Abb. 6.3:</b> Illustration des Einflusses des abnehmenden freien Porenvolumens mit fortschreitendem PNIPAAm-Kettenwachstum auf die Wahrscheinlichkeit von Terminationsreaktionen. a) Lokale Radikalkonzentration bei moderater Schichtdicke, b) Lokale Radikalkonzentration bei hoher Schichtdicke (idealisierte Abbildung). ....	146

<b>Abb. 6.4:</b> Das trockene PNIPAAm, welches sich in den Mulden der Porenoberfläche befindet, kann nicht zum gemessenen mittleren Porendurchmesser $d$ beitragen (idealisierte Skizze). ....	149
<b>Abb. 6.5:</b> Schema zur Vorfunktionalisierung der PET-Membranen. Im letzten Schritt erfolgt die „Verdünnung“ der Initiator-dichte auf der Membranoberfläche durch Mischungen von $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid und Propionylbromid. ....	149
<b>Abb. 6.6:</b> DG unter identischen Bedingungen als Funktion des Gehaltes an $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid in der Lösung zur Einstellung der Initiator-dichte. ....	151
<b>Abb. 6.7:</b> Polymerisationszeit vs. Porenfüllung für PET30- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiator-dichte. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Porenfüllung für PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen aus Abb. 6.2. ....	152
<b>Abb. 6.8:</b> Konsequenz einer unkontrollierten Funktionalisierung einer Membran mit kleinen Poren. Oberhalb der LCST kommt es zu einer Blockade der Poren, was sich als „negativer“ Schalteffekt äußert. ....	158
<b>Abb. 6.9:</b> Schematische Darstellung zum Einfluss der Pfropf-dichte auf die Schaltbarkeit von PNIPAAm-Schichten mit ähnlichem DG. a) Hohe Initiator-dichte, b) Reduzierte Initiator-dichte. ....	162
<b>Abb. 6.10:</b> Schematische Darstellung zur Wechselwirkung der TM-50 NP mit der „aminierten“ PET-Membranoberfläche bei pH 3 und 10. ....	168
<b>Abb. 6.11:</b> a) Poren sind kleiner oder im Bereich der Partikeldurchmesser, es kommt zur Bildung eines Filterkuchens; b) Poren sind größer als der Partikeldurchmesser, es kommt vermehrt zu internem Fouling. ....	171
<b>Abb. 6.12:</b> Vorgeschlagene PNIPAAm-Kettenlängenverteilung am Eingang einer Membranpore bei 23 °C bei a) einer kurzen SI-ATRP-Zeit und b) einer langen SI-ATRP-Zeit. ....	175
<b>Abb. 6.13:</b> Vorgeschlagener Mechanismus für die Adsorption der citrat-stabilisierten Gold-NP durch die Acrylamid-Funktion der PNIPAAm-Ketten. Die Größenordnungen bei dieser Skizze entsprechen nicht der Realität und dienen nur der Verdeutlichung. ....	179

## 9.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 4.1:</b> Zusammensetzungen der Lösungen für die Initiatorimmobilisierung. Die Angaben beziehen sich auf 100 mL der Lösung. $\alpha$ -Br = $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid, PrBr = Propionylbromid .....	33
<b>Tab. 4.2:</b> Zusammensetzung der verwendeten Lösungen für die SI-ATRP der jeweiligen Probenotypen. Die Angaben beziehen sich auf 50 mL Lösung. ....	36
<b>Tab. 4.3:</b> Brechungsindices der verwendeten Materialien. Die Werte stammen aus [91]. .....	43
<b>Tab. 5.1:</b> Übersicht über die Kenndaten der verwendeten Basismembranen. $x$ = Membrandicke; $\phi$ = Oberflächenporosität; $\rho$ = Porendichte.....	56
<b>Tab. 5.2:</b> Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken der PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen mit maximaler Initiatordichte und die aus ihnen berechneten Quellgrade und temperaturabhängige Schalteffekte. Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden aus zehn Proben je Polymerisationszeit bestimmt. $h_{23, 45^\circ\text{C}}$ = Hydrodynamische Schichtdicke bei 23 bzw. 45 °C. ....	73
<b>Tab. 5.3:</b> Trockene, gequollene und kollabierte Schichtdicken für PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen, die mit reduzierter Initiatordichte synthetisiert wurden. Die Quellgrade und Schalteffekte wurden aus diesen Werten berechnet. $h_{23, 45^\circ\text{C}}$ = Hydrodynamische Schichtdicke bei 23 bzw. 45 °C. ....	77
<b>Tab. 5.4:</b> Aufbau und Schichtdicken der verwendeten Silicium-Substrate. Die Dicken der SiO <sub>2</sub> - und der Initiatorschicht wurden aus sechs Proben gemittelt. ....	83
<b>Tab. 5.5:</b> Mittlere Nanopartikeldurchmesser der verwendeten Silica-NP, bestimmt durch dynamische Lichtstreuung. Dispersionen gemessen bei pH 10 in 0.01 mol/L Natriumchlorid-Lösung in Reinstwasser. $a$ = Polydispersitätsindex.....	89
<b>Tab. 5.6:</b> Aus der dynamischen Lichtstreuung ermittelte Größen der verwendeten Gold-NP. $a$ = Polydispersitätsindex. ....	94
<b>Tab. 5.7:</b> Initiale Flüsse, relative Flüsse $J/J_0$ und Rückhalte für Filtrationen mit PET80- und PET30-Basismembranen. $a$ = Relativer Fluss, nachdem 10 mL der Dispersion durch die Membran gefiltert wurden. $b$ = Der Rückhalt wurde mittels Fluoreszenz-Spektrometer bestimmt. ....	105
<b>Tab. 5.8:</b> Filtrationsdaten der PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen. $a$ = hydrodynamischer Porendurchmesser; $b$ = relativer Fluss $J/J_0$ nach 10 mL filtrierten Volumens. ....	111
<b>Tab. 5.9:</b> Daten der Filtrationen einer HS-40/TM-50-NP-Mischung (je 0.25 g/L HS-40- und TM-50-NP) durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen. $a$ = Hydrodynamischer Porendurchmesser; $b$ = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens. ....	117

<b>Tab. 5.10:</b> Daten zur Filtration einer 0.5 g/L HS-40-Dispersion durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen mit reduzierten Initiatorichten (50 und 10 %). a = Hydrodynamischer Porendurchmesser, b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.....	120
<b>Tab. 5.11:</b> Daten der Filtration einer 0.5 g/L HS-40-NP Dispersion durch AAO-g-PNIPAAm-Membranen. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Mittels Fluoreszenzspektrometer bestimmt; c = Relativer Fluss nach 7 mL filtrierten Volumens. ....	124
<b>Tab. 5.12:</b> Gold-NP Filtrationsergebnisse für PET80-Basismembranen. Die Basismembranen haben einen mittleren Porendurchmesser von 111 nm. a = relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens; b = Der Rückhalt wurde mittels UV-VIS bestimmt. ....	124
<b>Tab. 5.13:</b> Ergebnisse der Filtration von PVP-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 9 nm durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. Die Konzentration der Feed-Dispersion betrug 30 mg/L. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens. ....	126
<b>Tab. 5.14:</b> Ergebnisse der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 9 nm durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen Die Konzentration der Feed-Dispersion betrug 30 mg/L. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens. ....	126
<b>Tab. 5.15:</b> Ergebnisse der Filtration eines Gemisches aus PVP- und citrat-stabilisierten Gold-NP (je 15 mg/L) durch PET80-g-PNIPAAm-Membranen. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Rückhalt bestimmt durch Integration der Feed und Permeatkurven; c = Relativer Fluss nach 15 mL filtrierten Volumens; d = Peakverhältnis aus den Peakmaxima bei 4.8 und 14 nm.....	128
<b>Tab. 5.16:</b> Daten der Filtration von citrat-stabilisierten Gold-NP mit einer Konzentration von 15 mg/L durch AAO-Basismembranen und AAO-g-PNIPAAm. a = Hydrodynamischer Porendurchmesser; b = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.....	131
<b>Tab. 5.17:</b> Adsorbierte Mengen an Gold-NP auf den Membranen, bestimmt via ICP-AES. ....	132
<b>Tab. 5.18:</b> Daten der Filtration von BSA durch die Basismembranen. Die BSA-Konzentration betrug 0.5 g/L in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8. a = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.....	134



## Anhang

<b>Tab. 5.19:</b> Daten der Filtration von BSA durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membran mit variabler Dichte des gepropften PNIPAAm. Die BSA-Konzentration betrug 0.5 g/L in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8. <i>a</i> = Hydrodynamischer Porendurchmesser; <i>b</i> = Relativer Fluss nach 10 mL filtrierten Volumens.....	135
<b>Tab. 5.20:</b> Ergebnisse der Filtration von Lysozym durch PET30-Basismembranen und PET30- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen. Die Lysozym-Konzentration im Feed betrug 0.1 g/L in einer Phosphatpuffer-Lösung bei pH 7. ....	137
<b>Tab. 5.21:</b> Übersicht über die Ergebnisse der Ultrafiltration einer HS-40-NP/BSA-Mischung (je 0.25 g/L in Phosphatpuffer-Lösung bei pH 8) durch PET80- <i>g</i> -PNIPAAm-Membranen, die mit einer reduzierten Initiator-dichte von 10 % funktionalisiert wurden. ....	139
<b>Tab. 6.1:</b> Vergleich zwischen PNIPAAm-funktionalisierten AAO- und PET80-Membranen hinsichtlich ihres Quellgrades und Schalteffektes.....	163

## 9.3 Liste der verwendeten Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
$\alpha$ -Bromisobutyrylbromid	98 %	Sigma Aldrich
1,1,2,3,3,3-Hexafluorpropen		Porous Materials Inc.
3-Aminopropyltriethoxysilan	99 %	Sigma Aldrich
4-Dimethylaminopyridin	99 %	Sigma Aldrich
Aceton	p.a.	Fluka
Acetonitril	99.99 %	Acros Organics
Borsäureanhydrid	99 %	Acros Organics
Bovines Serum Albumin	99 %	Gerbu Biotechnik GmbH
Dichlormethan	p.a.	Acros Organics
Diethylamin	$\geq 99.5$ %	Sigma Aldrich
Dimethylformamid	99.8 %	AnalR Normapur
Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat	99.5 %	AppliChem
Ethanol	p.a.	VWR
Ethanolamin	$> 99$ %	Fluka
HS-40, kolloidales Silica in Wasser, 40 Gew.-%		Sigma Aldrich
Kaliumdihydrogenphosphat	reinst	AppliChem
Kaliumpermanganat	$\geq 99$ %	Fluka
Kupfer(I)chlorid	99.995 %	Sigma Aldrich
Kupfer(II)bromid	$> 99$ %	Acros Organics
Kupfer(II)chlorid	99.99 %	Sigma Aldrich
Lysozym		Fluka
Methanol	99.99 %	Fisher Scientific
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin	$> 98$ %	Fluka
<i>N,N</i> -Diisopropylcarbodiimid	99 %	Acros Organics
Natriumchlorid	99.7 %	AnalR Normapur
Natronlauge, 1 mol/L Standardlösung		AVS Titrimom
<i>n</i> -Hexan	99.9 %	AnalR Normapur
<i>N</i> -Hydroxybenzotriazol	$> 97$ %	Sigma Aldrich
<i>N</i> -Isopropylacrylamid	99 %	Acros Organics
Orange II		Acros Organics
Propionylbromid	97 %	Acros Organics

## Anhang

Salzsäure	≥ 37 %	Sigma Aldrich
Schwefelsäure	98 %	Fisher Scientific
Tetraethylenpentamin	tech.	Sigma Aldrich
Thioninacetat		Sigma Aldrich
TM-50, kolloidales Silica in Wasser, 50 Gew.-%		Sigma Aldrich
Toluol	99.8 %	Acros Organics
Triethylamin	>99.5 %	Fluka
Tris(2(dimethylamino)ethyl)amin		

## 9.4 Publikationsliste

### Veröffentlichungen

Teile dieser Dissertation sind in folgender Fachzeitschrift veröffentlicht worden:

S. Frost, M. Ulbricht, „Thermoresponsive ultrafiltration membranes for the switchable permeation and fractionation of nanoparticles“, *J. Membr. Sci.* **2013**, 448, 1-11

Veröffentlichungen als Ko-Autor:

C. Amiri Naini, M. Thomas, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, „Hofmeister effect of sodium halides on the switching energetics of thermoresponsive polymer brushes“, *Macromol. Rapid. Commun.* **2013**, 34, 417-422

E. A. Smirnov, M. A. Meledina, A. V. Garshev, V. I. Chelpanov, S. Frost, J. U. Wieneke, M. Ulbricht, „Grafting of titanium dioxide microspheres with a temperature-responsive polymer via surface-initiated atom transfer radical polymerization without the use of silane coupling agents“, *Polym. Int.* **2013**, 62, 836-841

C. Amiri Naini, S. Franzka, S. Frost, M. Ulbricht, N. Hartmann, „Probing the intrinsic switching kinetics of ultrathin thermoresponsive polymer brushes“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4513-4516

### Vorträge

- |         |  |
|---------|--|
| 09.2012 | S. Frost, M. Ulbricht, „Thermoresponsive ultrafiltration membranes for the switchable transport and fractionation of nanoparticles“<br>Euromembrane, London              |
| 03.2011 | S. Frost, M. Ulbricht, „Evaluating optimal conditions for nanoparticle size separation with thermoresponsive ultrafiltration membranes“<br>Zsigmondy Kolloquium, Münster |

**Poster**

- 07.2011 S. Frost, M. Ulbricht, „Thermoresponsive ultrafiltration membranes with switchable separation properties”  
ICOM, Amsterdam
- 05.2011 S. Frost, M. Ulbricht, „Thermoresponsive ultrafiltration membranes with switchable separation properties”  
Frontiers in Polymer Science, Lyon
- 06.2010 S. Frost, M. Ulbricht, „Thermoresponsive ultrafiltration membranes for size-based fractionation of nanoparticles”  
EMS Summerschool, Bukarest
- 03.2010 S. Frost, M. Ulbricht, „Thermoresponsive ultrafiltration membranes for size-based fractionation of nanoparticles”  
DECHEMA Membrantagung, Frankfurt

## 9.5 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## Anhang

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## Anhang

### 9.6 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Thermoresponsive Membranen für die schaltbare Permeation und Fraktionierung von Nanopartikeln“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Dezember 2013

Sven Frost